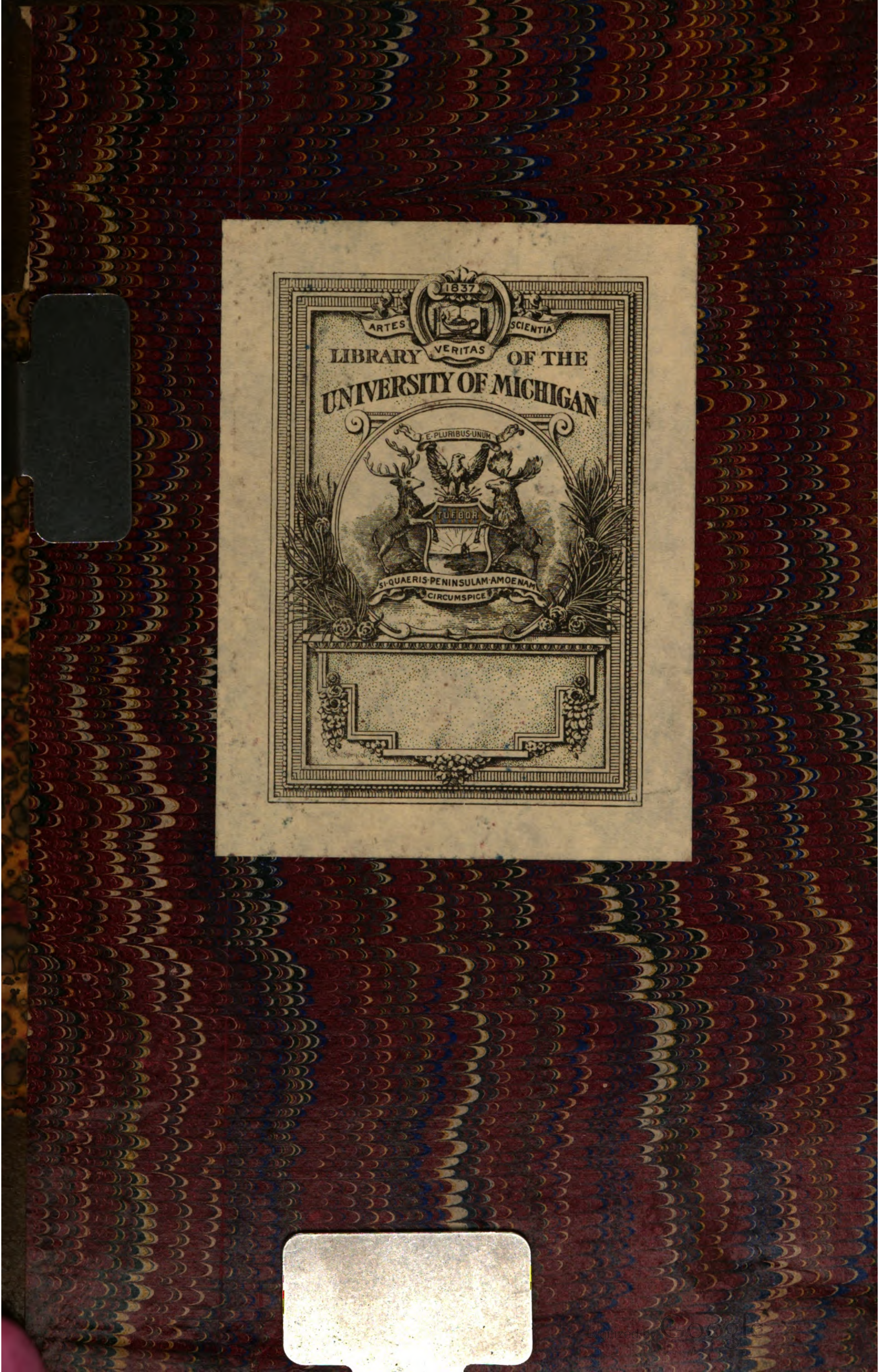




ZEITSCHRIFT



FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE AM LANDWIRTHSCHAFTLICHEN INSTITUTE DASELBST.

FÜNFTER JAHRGANG.

MIT SECHZEHN HOLZSCHNITTEN UND FÜNF TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1866.

Inhaltsverzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von A. Forster.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von **C. Neubauer.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Beiträge zur Kenntniss und zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Von

Rudolf Wagner.

Es gibt im Pflanzenreiche zwei Arten von Gerbsäuren, nämlich eine pathologische und eine physiologische.

α. Die pathologische Gerbsäure, gewöhnlich Tannin genannt, ist mit Sicherheit nur in pathologischen Gebilden der Species Quercus und Rhus nachgewiesen worden, nämlich in den in Folge des Stiches der Weibchen der Gallwespe sich bildenden Galläpfeln an den jungen Zweigen und Blattstielen von Quercus infectoria, Q. cerris, Q. austriaca, Q. ilex, ferner in den unter dem Namen der (pathologischen) Knoppern bekannten, aus dem Safte der jungen Eicheln (aber nicht der Fruchtbecher, wie man früher annahm), ebenfalls durch Veranlassung einer Cynipsart sich bildenden Auswüchse, endlich in den chinesischen oder japanesischen Galläpfeln, welche durch Blattläuse (Aphis) auf zwei Sumacharten, der Rhus javanica und Rh. semialata hervorgerufen werden. Dass diese Gerbsäure in anderen Rhusarten, in der Eichenrinde, im chinesischen Thee sich finde, beruht, wie ich gefunden habe, auf einem Irrthum.

Diese pathologische Gerbsäure ist dadurch charakterisirt, a) dass sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren, sowie durch Gährung und Fäulniss sich spaltet und als Spaltungsproduct Gallussäure liefert; ausserdem bildet sich bei der Spaltung durch Wasseraufnahme ein zuckerähnlicher Körper, wahrscheinlich Glycose, welcher jedoch bei der Spaltung weiter zersetzt als Alkohol und Kohlensäure, als Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure, Humuskörper etc. etc. auftritt. Das Mengenverhältniss der Gallussäure zu dem Zucker ist noch nicht festgestellt. b) Sie ist die einzige unter den Gerbsäuren, welche Pyrogallus-

säure ($C_6H_6O_3$) zu liefern vermag. c) Sie fällt Leim vollständig aus der wässerigen Lösung, ist aber nicht geeignet, Corium in technisch brauchbares und der Fäulniss widerstehendes Leder überzuführen.

β. Die andere Art der Gerbsäure — sie sei physiologische Gerbsäure genannt — ist diejenige, die in den Gerbematerialien der Rothgerber, namentlich in der Eichen-, Fichten-, Weiden-, Buchenrinde, dem Bahlah, der Valonia, den Dividivischoten und dem Sumach (von Rhus typhina und Rh. coriaria) sich findet und von der pathologischen Gerbsäure dadurch sich unterscheidet, dass sie durch Gährung und durch Einwirkung verdünnter Säuren sich nicht spaltet (ein für die Gerbezwecke höchst bedeutsames Verhalten), als Zersetzungsproduct nie Gallussäure und bei der trocknen Destillation nie Pyrogallussäure, sondern stets Oxyphensäure (Brenzcatechin $C_6H_6O_2$) liefert, und endlich Corium in Leder (in technischem Sinne) überzuführen vermag. Die so leicht durch ihr Verhalten zu neutralen Eisenoxydsalzen zu erkennende Oxyphensäure kann in vielen Fällen als Mittel zum Nachweise der physiologischen Gerbsäure in Pflanzentheilen angewendet werden *). Obgleich vor einigen Jahren, als das constante Vorkommen von Oxyphensäure in dem rohen Holzessig nachgewiesen wurde, behauptet worden ist **), dass die Oxyphensäure nicht nur direct aus einer Gerbsäure, sondern auch aus einem anderen (in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslichen) Bestandtheil der Hölzer entstehen kann, so glaube ich doch annehmen zu müssen, dass dieser Bestandtheil zu der Gerbsäure in der innigsten Beziehung steht und auf keinen Fall Cellulose ist. Baumwolle z. B. liefert bei der trocknen Destillation keine Spur von Oxyphensäure ***).

Nur die physiologische Gerbsäure ist in der That eine gerbende Säure. Die pathologische Gerbsäure wird nie bei dem eigentlichen Gerbprocesse des Rothgerbers, sondern nur als Adjuvans, zum Färben und Erschweren (der Seide), zur Tintebereitung, zur Darstellung der Gallussäure und der Pyrogallussäure benutzt. Beide Arten von Gerbsäure haben das mit einander gemein, dass sie auf die Papillen der

---

*) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. LII. p. 450; LV. p. 66.

**) Journ. f. prakt. Chem. LXII. p. 508.

***) Ich nehme hier die Gelegenheit wahr, wiederholt auf die Wichtigkeit der Oxyphensäure, die mit geringen Schwierigkeiten aus den flüssigen Producten der trocknen Destillation des Gelbholzes in grosser Menge gewonnen werden kann, für photographische Zwecke aufmerksam zu machen. Vergl. Dingler's polyt. Journ. CXXXV. p. 375.

Schleimhaut der Zunge durch theilweises Incrustiren derselben eigenthümlich einwirken und das hervorrufen, was man mit dem Namen „adstringirender Geschmack" zu bezeichnen pflegt; Leim aus der wässerigen Lösung fällen, indessen Niederschläge erzeugen, die sich in vieler Hinsicht verschieden verhalten, der durch pathologische Gerbsäure bewirkte Leimniederschlag fault sehr leicht, während der mit Eichengerbsäure (d. h. nicht im Berzelius'schen Sinne, sondern eine Gerbsäure aus der Eichenrinde) hervorgebrachte Leimniederschlag unter denselben Verhältnissen unter Wasser aufbewahrt, nach vier Wochen noch völlig unverändert sich erwies; mit den sauerstoffreichen Oxyden einiger Metalle wie des Eisens und Vanadins dunkle Färbung bewirken und, was mit dem vorerwähnten Verhalten zusammenhängt, vielen sauerstoffreichen Verbindungen, wie dem Silber- und Goldoxyd, der Chromsäure, der Uebermangansäure etc. den Sauerstoff mit grosser Begierde entziehen. Beide Gerbsäuren, die pathologische wie die physiologische, werden durch Alkalien bei Luftzutritt in kurzer Zeit unter Bildung von Humuskörpern zersetzt.

Zur Ermittelung des Atomgewichtes der physiologischen Gerbsäure, die in dem wichtigsten der Gerbematerialien, der Eichenrinde, sich findet, wurde die Zusammensetzung des gerbsauren Cinchonins bestimmt. Es wurde zu dem Ende eine Abkochung von Eichenspiegelrinde nach dem Filtriren mit einer wässerigen Lösung von neutralem schwefelsaurem Cinchonin (völlig rein und von derselben Probe, die zu allen späteren Versuchen diente) gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gekocht und dadurch in gerbsaures Bleioxyd übergeführt. Der Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoffgas (bei anderen Versuchen auch durch fortgesetztes Kochen mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Natron) zersetzt und die durch Erwärmen von allem Schwefelwasserstoff befreite und vom Bleisulfuret getrennte hellbraun gefärbte Flüssigkeit darnach mit Cinchoninlösung gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und gewogen, nach dem Wägen in Wasser suspendirt, zu der Flüssigkeit übermangansaures Kali tropfenweise zugesetzt, bis zur vollständigen Zerstörung der Gerbsäure. Zur Ermittelung der Cinchoninmenge waren drei Wege möglich, nämlich 1) die von Monier *) vorgeschlagene Gerbstoffbestimmung zu benutzen und ganz

*) Compt. rend. XLVI. p. 577; Dingl. polyt. Journ CXVIII. p. 209; Wagner's Jahresbericht 1858, p. 511.

einfach zur Zerstörung der Gerbsäure in obigem Niederschlage eine titrirte Lösung zu verwenden; die verbrauchten Kubikcentimeter der Lösung hätten dann sofort die Menge der Gerbsäure angegeben, aus welcher durch Subtraction von dem ursprünglich angewendeten Quantum des gerbsauren Cinchonins die Menge der Base erhalten worden wäre; 2) das früher (1862) von mir vorgeschlagene jodometrische Verfahren; 3) die directe Bestimmung des Cinchonins, welches in Form von bei 120° getrocknetem neutralem schwefelsaurem Cinchonin gewogen wird *).

1,554 Grm. bei 120° getrockneten gerbsauren Cinchonins ergaben 0,430 Grm. Cinchonin.

Da nun das Atomgewicht des Cinchonins nach der Formel $\text{€}_{20}H_{24}N_2\Theta = 308$, so ist das der Eichengerbsäure 813. Zum Fällen von 1,00 Grm. Eichengerbsäure braucht man 0,3715 Grm. Cinchonin, entsprechend der Formel **) des gerbsauren Cinchonins:

$$2\,(\text{€}_{14}H_{16}\Theta_8) + (\text{€}_{20}H_{24}N_2\Theta).$$

Das neutrale schwefelsaure Cinchonin von der Formel $2(\text{€}_{20}H_{24}N_2\Theta)$, $S\Theta_3, H_2\Theta + 2\,H_2\Theta$ enthält 82,133 Proc. Cinchonin, mithin entsprechen 0,3715 Grm. Cinchonin 0,4523 Grm. neutralem schwefelsaurem Salze. Diese Verhältnisse wurden der unten zu beschreibenden Methode der Gerbstoffbestimmung in den wichtigeren Gerbematerialien zu Grunde gelegt.

Da der Werth der Gerbematerialien allein von der Menge der in ihnen enthaltenen physiologischen Gerbsäure abhängig ist, so war es von Wichtigkeit, eine Prüfungsmethode zu haben, welche den Gehalt an Gerbstoff auf einfache und leicht ausführbare Weise mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit zu ermitteln gestattet. Und in der That hat es nicht an Vorschlägen, mitunter selbst sehr beachtenswerthen, gefehlt. Das Problem ist aber, trotz der vorzüglichen kritischen Arbeiten von F. Gauhe ***) und von W. Hallwachs †) bei weitem noch nicht gelöst. Auch nachstehende Bestimmungsmethode

---

*) Es wurde der letztere Weg gewählt und aus dem Abdampfungsrückstand der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit das Cinchoninsulfat mit Alkohol extrahirt.

**) Damit stimmt auch die Angabe Henry's überein, dass 1 Th. Gerbstoff 0,37 Th. Cinchonin fällt. Vergl. Journ. f. prakt. Chem. (1835) III. p. 1.

***) Diese Zeitschrift 1864, p. 122—133.

†) Gewerbeblatt für Hessen 1865, p. 409 u. 419; diese Zeitschrift im Bericht: Specielle analytische Methoden 1.

wird im günstigsten Falle die Frage nur einen Schritt weiter der Lösung zugeführt haben.

Die bisher üblichen Methoden der Gerbsäurebestimmung (wobei durchgängig ein fehlerhaftes Princip angewendet und bei der Bestimmung der physiologischen Gerbsäure vom Tannin der Galläpfel ausgegangen wurde) sind folgende:

I. Die Gerbsäure wird aus der Abkochung des Gerbematerials mit Leim oder mit Corium ausgefällt.

α. Das Corium wird (bei 100—120° getrocknet) vor und nach dem Versuche gewogen; die Gewichtszunahme gibt die Menge der Gerbsäure (Davy);

β. die Gerbsäure wird mit titrirter Leimlösung ausgefällt (von Fehling *);

γ. die Gerbsäure wird mit einer mit Alaun versetzten titrirten Leimlösung ausgefällt (G. Müller **); diese Methode wurde von Prof. Fraas ***) handlicher gemacht;

δ. es wird das specifische Gewicht der Abkochung mittelst eines Aräometers bestimmt, die Gerbsäure darauf mit Hülfe von Thierhaut entfernt und von Neuem das spec. Gew. der Flüssigkeit ermittelt. Die Abnahme des spec. Gew. ist dem Gerbstoffgehalt der ursprünglichen Flüssigkeit proportional (G. Hammer †).

II. Die Gerbsäure wird durch eine titrirte Chamäleonlösung zerstört:

α. und zwar mit Chamäleonlösung allein (E. Monier ††);

β. oder mit Chamäleonlösung und einem Indicator, wofür Löwenthal †††) Indigschwefelsäure oder ein indigschwefelsaures Salz anzuwenden vorschlug, indem der Versuch gezeigt hatte, dass Gerbsäure und Indig zu gleicher Zeit und zwar der Art oxydirt werden, dass mit dem letzten Antheil von Indig auch das letzte Atom Indigblau verschwindet.

---

*) Dingl. polyt. Journ. CXXX. p. 53; Wagner's Jahresbericht 1858, p. 512.

**) Wagner's Jahresbericht 1858, p. 510; 1859, p. 573.

***) Ergebnisse landwirthschaftl. und agriculturchem. Versuche. München 1861, 3. Heft p. 41—44.

†) Journ. f. prakt. Chem. LXXXI. p. 159; Dingl. polyt. Journ. CLIX. p. 300; Wagner's Jahresbericht 1860, p. 529.

††) Compt. rend. XLVI. p. 577; Dingl. polyt. Journ. CXVIII. p. 209.

†††) Journ. f. prakt. Chem. LXXXI. p. 150.

III. Die Gerbsäure wird durch essigsaures Kupferoxyd ausgefällt und das Verhältniss zwischen Gerbsäure und Kupferoxyd im Niederschlage

α. volumetrisch (H. Fleck *), oder

β. durch Wägen des Kupferoxydes nach dem Glühen des Niederschlages (Sackur und E. Wolff **)

bestimmt.

IV. Die Gerbsäure wird durch eine mit essigsaurem Natron versetzte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd gefällt (R. Handtke ***).

V. Die von R. Wildenstein ****) in Vorschlag gebrachte Gerbstoffbestimmungsmethode — nur anwendbar bei solchen Gerbematerialien, deren Gerbstoff durch Eisenoxydsalze schwarz gefällt wird, also gerade bei den meisten der in der Gerberei zur Anwendung kommenden nicht — ist eine chromometrische Probe und gründet sich auf die hellere oder dunklere Färbung, welche Streifen von schwedischem Filtrirpapiere mit einer Auflösung von citronensaurem Eisenoxyd imprägnirt annehmen, wenn man sie in nicht zu concentrirte Abkochungen der Gerbematerialien taucht.

VI. Nach der Methode von H. Risler-Beunat †), die auf einem von Persoz ††) vorgeschlagenen Verfahren fusst, wird die Gerbsäure durch Zinnchlorürlösung gefällt und in dem aus gerbsaurem Zinnoxydul bestehenden Niederschlage die Menge des beim Glühen gebildeten Zinnoxydes ermittelt.

VII. Die Gerbsäure wird (nach Gerland †††) mit einer mit Salmiak versetzten titrirten Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali gefällt.

VIII. Die von M. Mittenzwey ††††) vorgeschlagene Methode der Bestimmung von Gerbsäure basirt sich auf die Sauerstoffabsorption durch die Gerbsäure in alkalischer Lösung.

---

*) Gerberzeitung 1860, Nr. 2, 3 u. 4; Wagner's Jahresbericht 1860, p. 531.

**) Krit. Blätter für Forst- u. Jagdwirthschaft 1861, p. 167—205; Wagner's Jahresbericht 1861, p. 624.

***) Journ. f. prakt. Chem. LXXXII. p. 345.

****) Diese Zeitschrift 1863, p. 137.

†) Ebendaselbst 1863, p. 287.

††) Persoz, Traité de l'impression des tissus I. p. 282.

†††) Diese Zeitschrift 1863, p. 419.

††††) Journ. f. prakt. Chem. XCI. p. 81; diese Zeitschrift 1864, p. 484.

IX. Commaille's Methode *) endlich gründet sich darauf, dass die Gerbsäure bei Gegenwart von Blausäure durch Jodsäure oxydirt wird.

Es ist nicht meine Absicht, vorstehende Methoden, welche von mir (bis auf die Commaille'sche Probe, die selbstverständlich für technische Zwecke nicht anwendbar ist) auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden, einer kritischen Beleuchtung zu unterwerfen, da die von mir erhaltenen Resultate im Wesentlichen mit den Beobachtungen und Ansichten von Gauhe, Hallwachs und Bolley **) übereinstimmen. Es sei nur bemerkt, dass ich mit den Proben von Fehling-Müller und H. Fleck stets leidlich übereinstimmende und technisch brauchbare Zahlen erhielt. Hammer's Probe ist äusserst sinnreich, es bedarf jedoch noch eines gründlichen Studiums der physiologischen Gerbsäure, um die Probe zur Ermittelung des Werthes der Gerbematerialien anwenden zu können. Mittenzwey's Methode endlich ist nur in gewissen Fällen anwendbar, da sehr viele organische Körper mit der Gerbsäure die Eigenschaft theilen, in alkalischer Lösung Sauerstoff zu absorbiren. Der Umstand übrigens, dass die Temperatur- und Luftdruckverhältnisse genau berücksichtigt werden müssen, machen die Probe Mittenzwey's, so genial und so beachtenswerth sie auch für die analytische Chemie ist, für den technischen Gebrauch unbequem.

Eine handliche Methode der Gerbstoffbestimmung, die vergleichbare und für die Technik brauchbare Resultate liefert, gehörte immer noch zu den frommen Wünschen der technischen Chemiker. Ist es mir nun auch nicht gelungen, die Lücke auszufüllen, so hoffe ich doch mit nachstehender Mittheilung einen Beitrag zur Lösung der Frage gegeben zu haben, welchen ich der Prüfung der Betheiligten anempfehle.

Der nahe liegende Gedanke, die Gerbsäuren, die häufig ohne weiteres der Klasse der Glycoside beigesellt werden, zu spalten und die Gerbsäurebestimmung einfach auf eine saccharometrische Probe zurückzuführen, konnte nicht realisirt werden, da die physiologischen Gerbsäuren unter den Verhältnissen, unter denen Tannin sich spaltet, nicht zersetzt werden, ferner, falls auch eine Spaltung einträte, die Gleichung, welche die Zersetzung ausdrückt, eine constante und glatte sein müsste, wenn sie als Basis einer Untersuchungsmethode dienen sollte.

---

*) Diese Zeitschrift 1864, p. 488.

**) Schweiz. polyt. Zeitschr. 1864, p. 164.

Die Eigenschaft der Alkaloïde mit der Gerbsäure schwerlösliche Verbindungen zu bilden, eine Eigenschaft, die schon von O. Henry zur Alkaloïmetrie in Vorschlag gebracht worden war, lässt sich mit Erfolg zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterialien anwenden, wobei freilich nicht zu übersehen ist, dass der Niederschlag in Wasser nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich ist, daher die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt sein darf. Die Alkaloïde fällen ferner neben der Gerbsäure auch einige als Säuren sich verhaltende Farbstoffe (namentlich gelbe Pigmente, die Ruberythrinsäure der Krappwurzel dagegen wird durch Alkaloïde nicht gefällt), so dass bei der Werthbestimmung solcher Gerbmaterialien, die wie z. B. das Fisetholz und das Gelbholz neben der Gerbsäure noch gelbe Pigmente enthalten, die Resultate etwas zu hoch ausfallen. Bei den Gerberinden, dem Sumach und ähnlichen Materialien aber sind die erhaltenen Zahlen zufriedenstellend.

Bei meinen Versuchen wählte ich als Alkaloïd aus naheliegenden Gründen das Cinchonin; da die Base jedoch nicht verloren geht, so könnten ebenso gut auch Chinin, Morphin, Strychnin etc. Anwendung finden. Das durch Umkrystallisiren gereinigte neutrale schwefelsaure Cinchonin, wie es die Chininfabriken liefern, ist von constanter Zusammensetzung; eine Beimengung von Cinchonidin ist in Folge der Isomerie beider Basen unschädlich.

Es wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Gerbsäuren des Sumachs und ähnlicher Gerbematerialien sich analog der Gerbsäure der Eichenrinde verhalten und mit dem Cinchonin zu Verbindungen zusammentreten, analog der oben erwähnten Verbindung $2 (Є_{14}H_{16}Θ_8) + (Є_{20}H_{24}N_2Θ)$.

Zuerst hatte ich die Absicht, die Gerbsäure aus der Abkochung des Gerbematerials durch überschüssiges Cinchonin zu fällen und den Ueberschuss des Cinchonins im Filtrat auf jodometrischem Wege nach der von mir im Jahre 1862 vorgeschlagenen Probe *) zu bestimmen. Schwierigkeiten in der Ausführung und Mangel an Uebereinstimmung in den Resultaten veranlassten mich jedoch, vorläufig von weiteren Versuchen in der angedeuteten Richtung abzusehen. Ein anderer Weg, der von mir mit Erfolg betreten wurde und welcher die Gerbstoffbestimmung in gewisser Hinsicht zu einer colorimetrischen machte, war der, dass mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin die Gerbsäure ausgefällt und als Indicator für die Beendigung der Probe

*) Diese Zeitschrift 1862, p. 102.

zur Cinchoninlösung eine höchst geringe Menge von essigsaurem Rosanilin gesetzt wurde.

Die neutralen Rosanalinsalze werden durch Gerbsäure ebenfalls gefällt und wäre das Rosanilin nicht ein Collectivname für ein Gemenge von homologen Phenyl- und Tolylverbindungen, sondern eine chemische Verbindung mit constantem Atomgewichte, so würde man sicher auch das Rosanilin oder eine ähnliche von dem Anilin derivirende Base zur Gerbstoffbestimmung verwenden können. In Combination mit Cinchoninlösung ist dagegen das Anilinroth ein vortreffliches Mittel, die Gerbsäure zu fällen, da die Beendigung der Probe durch die röthliche Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit angezeigt wird.

Die zu den Gerbstoffbestimmungen dienende Cinchoninlösung wird auf die Weise erhalten, dass man

4,523 Grm. neutrales schwefelsaures Cinchonin in Wasser bis zu 1 Liter löst und die Lösung mit essigsaurem Rosanilin (0,08 bis 0,10 Grm.) roth färbt. 1 CC. der Lösung entspricht 0,01 Grm. Gerbsäure, oder, wenn man 1 Grm. Gerbematerial zum Versuche anwendet, 1 Proc. Es ist vortheilhaft, die Lösung mit etwa 0,5 Grm. Schwefelsäure anzusäuern, da hierdurch die Unlöslichkeit des Niederschlags erhöht und dessen Absitzen befördert wird.

Bei allen unten angeführten Gerbstoffbestimmungen wurden 10 Grm. der gerbstoffhaltigen Substanz durch Auskochen mit destillirtem Wasser erschöpft und die Abkochungen nach dem Filtriren auf 500 CC. gebracht. 50 CC. davon (1 Grm. Gerbematerial entsprechend) wurden mit der Cinchoninlösung gefällt, bis die über dem flockigen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr trüb war, sondern eine schwach röthliche Färbung die Ausfällung der Gerbsäure anzeigte. Bei einiger Uebung ist es übrigens leicht, sofort aus der Beschaffenheit des Niederschlages und der Leichtigkeit, mit welcher er aus der Flüssigkeit sich absetzt, Schlüsse auf das Stadium der Probe zu ziehen, da der Niederschlag um so eher sich zusammenballt und die darüber stehende Flüssigkeit um so klarer erscheint, je näher der Punkt kommt, bei welchem alle Gerbsäure gefällt ist.

Bei vergleichenden Proben zweier Sorten eines und desselben Gerbmaterials ist es oft genügend, wenn ohne Bürette, sondern nur mit der Pipette gearbeitet wird, und man 50 CC. der Abkochung mit z. B. 15 CC. der Cinchoninlösung und 50 CC. derselben Abkochung mit 10 CC. der Cinchoninlösung versetzt. Sollten 15 CC. Cinchoninlösung zu viel und 10 CC. zu wenig sein, so lässt sich durch Zu-

sammengiessen der beiden Flüssigkeiten (wo in dem gegebenen Falle auf 1 Grm. Gerbematerial 12,5 CC. Cinchoninlösung kommen), wodurch man z. B. erfahren würde, ob der Gerbstoffgehalt mehr als 12,5 Proc. oder weniger, in jedem Falle aber mehr als 10 Proc. und weniger als 15 Proc. beträgt. Weitere Nutzanwendungen dieser Modification ergeben sich von selbst.

Nach vorstehender Methode untersucht, ergaben die Gerbematerialien folgende Gerbstoffgehalte:

Eichenspiegelborke	10,80	Proc.
Gewöhnliche Eichenrinde	6,25	»
Fichtenrinde	7,33	»
Buchenrinde	2,00	»
Sumach (I. Sorte)	16,50	»
Sumach (II. Sorte)	13,00	»
Valonia (I. Sorte)	26,75	»
Valonia (II. Sorte)	19,00	»
Dividivi	19,00	»
Bahlah	14,50	»
Entölte Weinkerne	6,50	»
Hopfen (Ernte 1865)	4,25	»

Die Niederschläge, aus gerbsaurem Cinchonin (nebst etwas gerbsaurem Rosanilin) bestehend, werden gesammelt und von Zeit zu Zeit verarbeitet, indem man dieselben mit überschüssigem Bleizucker und Wasser kocht, bis die röthliche Farbe der Niederschläge in eine braune übergegangen und alles Cinchonin in Lösung getreten ist. Aus der noch siedendheiss filtrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des Bleies durch überschüssige Schwefelsäure abgeschieden und die vom Bleisulfat getrennte röthlich gefärbte Cinchoninlösung durch Eindampfen (erforderlichen Falles unter Zusatz von Schwefelsäure) etc. etc. in neutrales schwefelsaures Cinchonin übergeführt.

Da Cinchonin durch verdünntes Chamäleon nicht angegriffen, die Gerbsäure durch letztere aber sofort zerstört wird, so kann die Regenerirung der Niederschläge auch durch übermangansaures Kali geschehen.

Würzburg, den 31. März 1866.

Ueber die Bestimmung der Menge unorganischer und organischer Substanz in Fluss-, Brunnen- und Mineralwassern.

Von

W. Heintz.

In der Provinz Sachsen, wo die Runkelrübenzuckerfabrikation bedeutenden Aufschwung genommen hat, ist in neuerer Zeit der Fall häufig vorgekommen, dass diejenigen Zuckerfabriken, welche ihre Effluvien in wasserarme Bäche entlassen, die ihrerseits Fischteiche speisen, deshalb verklagt worden sind, weil einige Zeit, nachdem die Fabriken in Thätigkeit gekommen waren, die Fischzucht in diesen Teichen unmöglich wurde. Das Wasser solcher Bäche besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, der allein schon die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs erkennen lässt, ist weisslich trübe, offenbar von ausgeschiedenem Schwefel, und auf dem Boden derselben findet sich ein nur sehr dünner weisslicher Ueberzug von Schwefel, der einen dunkelschwarzen von Schwefeleisen bedeckt. Die gewöhnliche Vegetation in diesen Bächen ist fast ganz vernichtet; dagegen finden sich Massen eigenthümlicher, aus äusserst feinen Fäden bestehender pflanzlicher Gebilde, auf deren Erzeugung der Professor der Landwirthschaft Dr. Kühn hierselbst in einem gerichtlichen Gutachten aufmerksam gemacht hat. Derselbe hat sie als zu der Abtheilung der Leptomiteen, zur Gattung Hygrocrocis gehörend und der Hygrocrocis nivea (Kützing) nahe stehend erkannt.

Bei einem solchen Process als Sachverständiger zu Rathe gezogen, habe ich den Nachweis geliefert, dass diese Pilzalgen Schwefelwasserstoff erzeugen. Schon Lothar Meyer *) hat bei Gelegenheit der Untersuchung der Landecker Schwefelwasser bewiesen, dass die darin befindlichen Algen offenbar aus ebenfalls vorhandenen schwefelsauren Salzen Schwefelwasserstoff zu erzeugen im Stande sind. Während aber deren Wirkung in diesem Sinne nach Monaten der Einwirkung im Dunkeln beobachtet wurde, habe ich dieses Gas durch die erwähnte Hygrocrocisart im Licht und in wenigen Tagen sich bilden sehen.

Durch diese Schwefelwasserstoffbildung mittelst der die ganze Länge des Bachs auskleidenden Pilzalgen erklärt es sich, dass dieses

*) Journ f pract. Chem., Bd. 91, S. 6.

durch den Sauerstoff namentlich in bewegtem Wasser so leicht sich unter Abscheidung von Schwefel oxydirende Gas sehr fern von den fraglichen Fabriken noch in sehr merklicher Menge in dem Bachwasser zu finden ist. Dass es aber in fortwährender Zersetzung begriffen ist, ergibt sich aus der weisslichen Trübung des Wassers. Es erklärt sich aus dieser Schwefelwasserstoffbildung die eigenthümliche Beschaffenheit des Bachbettes. Das in demselben befindliche Eisenoxyd muss nothwendig in Schwefeleisen übergehen, und wo dieses mit Sauerstoff in Berührung kommt, also in seiner obern Schicht, muss es, indem es wieder oxydirt wird, Schwefel abscheiden. Daher der weissliche Ueberzug des schwarzen Schwefeleisens auf dem Bachboden.

Es hat sich aber ferner aus dieser Untersuchung ergeben, dass die Bildung der Hygrocrocisfäden unter gleichzeitiger Verminderung der Menge der löslichen organischen Substanz im Wasser stattfindet, dass also diese bei der Bildung der Schwefelwasserstoff entwickelnden Algen mitwirken, also wohl als letzte Ursache der Unmöglichkeit anzusehen sind, in dem mit diesem Bachwasser gespeisten Teiche Fische zu züchten.

Bei den zu dieser Untersuchung erforderlichen Wasseranalysen kam es darauf an, die Menge der organischen Substanz genau zu bestimmen. Die dazu vorgeschriebenen Methoden sind aber nichts weniger als zufriedenstellend. H. Rose *) schreibt vor, zunächst durch Verdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes bei 100 °, später bei 150 ° C. die Gesammtmenge der nichtflüchtigen Substanzen und dann durch Glühen und mehrfaches Eintrocknen der geglühten Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak im Wasserbade und Wägen des Rückstandes die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile zu bestimmen. Durch die Differenz soll die Menge der organischen Substanz ermittelt sein.

Allein weder die Bestimmung dieser, noch auch die der unorganischen Bestandtheile der Wasser kann nach dieser Methode genau ausfallen. Ist schwefelsaurer Kalk oder ein lösliches Magnesiasalz im Wasser, so werden diese durch die Operation zersetzt, das Chlormagnesium schon durch blosses Abdampfen, alle Kalk- und Magnesiasalze aber durch das Betröpfeln mit kohlensaurem Ammoniak. Wenn nun auch bei dem Abdampfen ein grosser Theil der gebildeten Ammoniaksalze zersetzt werden mag, so dass sich schwefelsaure alkalische Erden

*) H. Rose, Traité de chimie analytique. T. 2, p. 1128.

und Chlorverbindungen derselben wieder bilden und kohlensaures Ammoniak entweicht, so kann diese Umsetzung doch schwerlich jemals vollständig erfolgen. Ebensowenig kann der etwa vorhandene schwefelsaure Kalk oder die vorhandene kohlensaure Magnesia vom Wasser gänzlich befreit werden, wenn nur bei 100° C. getrocknet wird.

Dieser letztere Umstand würde allerdings mehr die Bestimmung der unorganischen als der organischen Substanzen tangiren. Wenn man nämlich von der Menge des bei 100° C. zurückbleibenden Trockenrückstandes die Menge der ebenfalls bei 100° C. getrockneten unorganischen Substanzen abzieht, so muss in beiden Fällen die gleiche Menge Wasser an den schwefelsauren Kalk und an die kohlensaure Magnesia gebunden bleiben. Der Wassergehalt derselben kann also keine Fehlerquelle für die Bestimmung der organischen Substanz sein. Allein diese ist häufig auch noch dadurch gefährdet, dass Verbindungen organischer Säuren vorhanden sind, die durch die Einäscherung in kohlensaure Salze übergehen. Die Menge der organischen Substanz wird in diesem Falle nothwendig um die Menge der neugebildeten Kohlensäure zu gering ausfallen. Ist die organische Substanz an Magnesia gebunden, so ist der Fehler noch grösser, weil die entstehende kohlensaure Magnesia bei der Trockentemperatur noch ziemlich viel Wasser bindet.

Fresenius *) gibt zu, dass die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile nicht genau sein könne, sie gebe nur eine ungefähre Controle für die Einzelbestimmungen. Indessen eine solche ungefähre Controle ist gar keine Controle **). Nur dann kann die Wägung der Gesammtsumme der unorganischen Substanzen dafür einen Werth haben, wenn sie dieselbe wirklich richtig angibt. Wie kann man die Summe nach genauen Methoden ausgeführter Einzelbestimmungen durch eine ungenaue Gesammtbestimmung controliren wollen?

Die Erfahrungen, welche ich bei Gelegenheit der eben erwähnten gutachtlichen Angelegenheit gemacht habe, veranlassen mich eine abgeänderte Methode zur Bestimmung der organischen Substanzen in Wassern vorzuschlagen, welche genauere Resultate liefern muss.

Eine für alle Fälle passende Methode, die Summe der unorganischen Substanzen zu ermitteln, lässt sich freilich nicht geben. Doch aber will ich im Folgenden eine Methode beschreiben, die wenigstens

*) Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse, 5. Aufl., S. 664, 8 u. 10.

**) Vergl. übrigens hierzu meine Bemerkungen am Schlusse dieser Abhandlung. R. F.



in den allermeisten Fällen erlaubt, ein Gesammtgewicht unorganischer Stoffe zu ermitteln, welches als eine Controle für die Summe der Einzelbestimmungen benutzt werden kann.

Zu letzterer Bestimmung wählt man einen geräumigen Platintiegel, der mit einem gut schliessenden Deckel versehen sein muss. Er wird geglüht und gewogen und darauf die vorher in einem andern Gefäss abgemessene oder abgewogene Wassermenge, etwa so viel, dass circa 0,3—0,6 Grm. Rückstand bleiben, darin vorsichtig abgedampft, indem man Sorge trägt, dass die Hitze nie 100° C. erreicht und dass nach jedesmaligem Nachgiessen von Wasser das Platingefäss kurze Zeit mit einem Uhrglase bedeckt wird, um das Verspritzen durch die sich entwickelnden Gasbläschen zu verhindern.

Nachdem das Wasser verdunstet ist, trocknet man den Rückstand bei 150—160° C., bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Hierdurch wird die Menge der Trockensubstanz bestimmt.

Um nun die organische Substanz ohne Verlust an unorganischer Substanz, namentlich an Alkalisalzen, wovon sich leichter eine wägbare Menge verflüchtigt, als man gewöhnlich annimmt, zu verbrennen, bedeckt man das Platingefäss mit dem Deckel und erhitzt es mit einer spitzen Flamme nach und nach stellenweise bis zum ebenbeginnenden Glühen, bis alle Stellen mehrmals die beginnende Glühhitze erhalten haben. Nach dem Erkalten öffnet man das Platingefäss und merkt sich diejenigen Stellen desselben, wo der Inhalt noch schwärzlich oder grau erscheint. Nachdem man es wieder bedeckt hat, wiederholt man das Erhitzen in der beschriebenen Weise noch einmal, indem man besonders die Stellen des Platingefässes, die innen noch grau oder schwarz gewesen waren, in's Auge fasst. So gelingt es in der Regel, die ganze Menge der Kohle zu verbrennen, ohne auch nur Spuren von Chloralkalien zu verjagen, weil einerseits die Schmelzung der Chlorverbindungen und damit das Eingeschlossenwerden von Kohle vermieden wird, andererseits die vielleicht sich bildenden kleinen Mengen Dampf der Chloralkalien an kälteren Stellen des gut geschlossenen Tiegels sich wiederansetzen können. Bei meinen Versuchen blieb nur eine zu vernachlässigende Spur Kohle zurück. Nur in einem Falle, wo anstatt des Platintiegels ein Porcellantiegel angewendet worden war, betrug die Menge der unverbrannten Kohle einige Milligramme. Durch Bestimmung dieser Kohle kann indessen der dadurch entstehende Fehler leicht eliminirt werden.

Man hat nämlich nur nach vollständiger Beendigung des Versuchs, auch der gleich zu beschreibenden Kohlensäurebestimmung, die

unorganische Substanz in Salzsäure zu lösen, das Unlösliche auf einem mit Salzsäure und Wasser gewaschenen, getrockneten und gewogenen Filtrum zu sammeln und zu waschen und das Gewicht des bei 100° getrockneten Rückstandes, endlich nach dem Glühen die Menge des Glührückstandes zu bestimmen. Die Differenz der beiden Bestimmungen gibt die Menge der unverbrannt gebliebenen Kohle an.

Der Rückstand im Platintiegel wird nun angefeuchtet, mit einem gut abgeschmolzenen Glasstab möglichst fein zerkleinert und mit destillirtem Wasser übergossen. Durch die Flüssigkeit wird darauf mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln längere Zeit kohlensaures Gas geleitet. Man dampft dieselbe nun ebenso vorsichtig wie zuerst nochmals ein, und wägt, nachdem man wieder bei 150—160° getrocknet hat. Der so erhaltene Rückstand enthält in den allermeisten Fällen alle unorganischen Substanzen des Abdampfrückstandes in derselben Menge. Die Kohlensäuremenge freilich kann sich geändert haben, wenn salzartige Verbindungen organischer Substanzen mit unorganischen Basen in dem Trockenrückstande des Wassers vorhanden waren. Dieser Umstand ist aber unwesentlich, wenn es sich darum handelt, diese Bestimmung nur zur Controle für die Summe der Einzelbestimmungen der unorganischen Substanzen zu benutzen. Man hat in diesem Falle bei der Berechnung der Einzelbestimmungen nur die Menge der bei 150°—160° Kohlensäure zurückzuhalten fähigen Basen, die übrig bleiben, wenn man die den gefundenen Mengen Schwefelsäure und Chlor entsprechenden in Abzug bringt, mit eben so viel Kohlensäure verbunden zu betrachten, als sie bei jener Temperatur zu binden vermögen. Kali, Natron und Kalk sind also als neutrale koklensaure Salze, die Magnesia als vierfach gewässerte dreiviertel kohlensaure Magnesia ($3\,CO_2 + 4\,MgO + 4H_2O$), Eisenoxyd und Thonerde aber als freie Basen in Rechnung zu bringen.

Kommt es aber darauf an, die Menge der im Verdampfungsrückstand vorhandenen unorganischen Substanzen wirklich genau zu bestimmen, so kann dies mittelst einer einfachen Correction leicht geschehen. Man bestimmt nämlich nach einer genauen Methode den Kohlensäuregehalt sowohl einer bei 150°—160° getrockneten und gewogenen Menge des Verdampfungsrückstandes als der bei dem letztbeschriebenen Versuch zurückgebliebenen unorganischen Substanzen, zieht diese Quantität Kohlensäure von dem Gewicht der letztern ab und zählt dagegen erstere Quantität hinzu. Hat man nicht bei beiden Versuchen die gleiche Menge Wasser oder Trockenrückstand angewendet, so muss natürlich diese Quantität Kohlensäure gemäss der bei

dem anderen Versuch angewendeten Menge derselben umgerechnet werden.

Es tritt nur dadurch eine Schwierigkeit ein, dass es nicht leicht gelingt die Gesammtmenge des Tiegelinhalts in den zur Kohlensäurebestimmung dienenden Apparat zu bringen. Einen Theil davon abzuwägen, ist nicht thunlich, weil beim Verdampfen sich gerade der kohlensaure Kalk zuerst ausscheidet und sich dabei so fest an die Wand des Gefässes ansetzt, dass er in dem Rückstande im Tiegel in grösserer Menge vorhanden sein muss, als in der Portion der Masse, die herauszuschaffen gelingt. Um daher ein richtiges Resultat zu erzielen, muss man ein anderes Verfahren einschlagen, welches sowohl für den bei 150—160° getrockneten Trockenrückstand, als für die in der eben angegebenen Weise erhaltene unorganische Substanz Anwendung findet.

Man bringt möglichst viel des bei 150—160° getrockneten Rückstandes in den zur Kohlensäurebestimmung dienenden Apparat, reibt dann den Tiegel mit zuvor mit Salzsäure ausgekochtem, gewaschenen und geglühten Seesand aus und spült endlich alles in den Kohlensäureapparat hinein, worauf die Kohlensäurebestimmung in bekannter Weise ausgeführt wird.

Diese Methode, die Gesammtmenge der unorganischen Substanzen in einem Wasser zu bestimmen, führt indessen in dem gewiss nur äusserst seltenen Falle zu unrichtigen Resultaten, wenn Magnesia an organische Substanz gebunden in dem Wasser enthalten ist. Diese bleibt nach dem Glühen des Trockenrückstandes, Behandeln desselben mit Kohlensäure und Wasser, Eindampfen und Trocknen bei 150—160° C. als $^3/_4$ kohlensaure Magnesia zurück, welche bei dieser Temperatur noch Wasser bindet. Eine Correction für diesen Fehler lässt sich nicht wohl anbringen.

Ein anderer Umstand, welcher einen Einfluss auf die Bestimmung der unorganischen Substanzen ausüben kann, ist der, dass die vorhandenen Oxyde des Eisens und Mangans ihren Sauerstoffgehalt ändern können. Allein die Menge dieser Substanzen ist in der Regel in den Wassern so gering, dass der dadurch entstehende Fehler kaum durch die feinsten Waagen angegeben wird.

Ferner kann die vorhandene Kieselsäure etwas Kohlensäure austreiben. Auch deren Menge ist in der Regel so gering, dass dadurch kein erheblicher Fehler entstehen kann.

Sind wesentliche Mengen salpetersaurer Salze vorhanden, so ist die genaue Bestimmung nicht möglich, allein auch die Menge dieser ist

fast immer zu gering, um einen bedeutenden Einfluss ausüben zu können.

Ein wichtigerer Fall, in welchem die Bestimmung der unorganischen Substanzen ungenau werden kann, tritt ein, wenn Chlormagnesium in dem Wasser vorhanden ist. Dieses wird bekanntlich leicht durch Abdampfen wenigstens zum Theil in Chlorwasserstoffsäure, die entweicht und in basisches Chlormagnesium zersetzt. In diesem Falle bringt man in den Tiegel, in welchem die Verdampfung geschehen soll, eine zur Zersetzung des Chlormagnesiumgehalts des Wassers genügende, genau gewogene Menge geglühten kohlensauren Natrons, fügt dann das abgemessene, oder abgewogene Wasser hinzu, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand genau wie oben beschrieben, bringt aber von dem Gewichte des nach dem Glühen und Behandeln mit Kohlensäure bleibenden Rückstandes die zugesetzte Menge kohlensauren Natrons in Abzug. Allerdings wird bei Anwendung dieser Methode die Bestimmung ebenfalls etwas ungenau, weil beim Eindampfen ein Theil der Kohlensäure entweicht, welche von dem kohlensauren Natron auf die aus dem Chlormagnesium entstehende Magnesia übergeht. Allein da die sich bildende kohlensaure Magnesia selbst bei 160° C., ja selbst bei 200° C. noch Wasser enthält, so ist der Fehler sehr unbedeutend. Die Verbindung, welche unter diesen Umständen zurückbleibt, ist nämlich vierfach gewässerte $^{3}/_{4}$ kohlensaure Magnesia $3\,CO_2 + 4\,MgO + 4\,H_2O$, deren Atomgewicht 364 ist, während die ihr entsprechende Menge neutrale kohlensaure Magnesia 336 wiegt. Ist daher die Menge des vorhandenen Chlormagnesiums unbedeutend, so kann der Fehler vernachlässigt werden. Bei grösserer Menge aber kann man sich nur durch eine Correction helfen. Man zieht nämlich von dem Gewicht des wie beschrieben erhaltenen Glührückstandes das Product ab, welches man durch Multiplication des vorhandenen Chlormagnesiums [aus der Menge Chlor berechnet, welche nach Vertheilung der stärkeren Basen (Kali, Natron und Kalk) an die Schwefelsäure und der restirenden an das Chlor übrig bleibt] mit $^{7}/_{95}$ erhält. Diese Differenz muss der Summe der Einzelbestimmungen der unorganischen Substanzen nahe zu gleich sein. So kann trotz der Gegenwart des Chlormagnesiums eine Controlzahl dafür gefunden werden.

Eine genaue Bestimmung aber der im Wasserrückstand enthaltenen unorganischen Substanzen ist bei Gegenwart von Chlormagnesium nicht wohl möglich. Denn auch diese Correction ist dazu zu unsicher, weil sie von der Menge des Chlormagnesiums abhängt, auf welcher sich

die Summe der Fehler fast aller Einzelbestimmungen der unorganischen Bestandtheile häuft.

Dessenungeachtet lässt sich auch in diesem Falle die Menge der organischen Substanzen genau finden. Weiter oben habe ich die Methode beschrieben, welche in dem Falle, wenn das Wasser kein Chlormagnesium und keine organisch saure Magnesia enthält, angewendet werden kann, um die Menge der in dem Trockenrückstande desselben enthaltenen unorganischen Substanzen wirklich genau zu bestimmen, und auch der Correction Erwähnung gethan, die bei dieser Bestimmung angebracht werden muss, wenn organische Substanzen im Wasser vorhanden sind. Kennt man aber die Menge der unorganischen Substanzen im Trockenrückstand und diesen selbst genau, so ist durch die Differenz die wahre Menge der organischen Substanz unmittelbar gefunden.

Ist aber Chlormagnesium oder eine Verbindung der Magnesia mit organischer Substanz vorhanden, so bestimmt man die Quantität der organischen Substanzen auf folgende Weise:

Zwei gleiche Mengen Wasser werden mit genau gleichen, zur Zersetzung der Magnesiaverbindungen genügenden Mengen kohlensauren Natrons versetzt, die eine in einem gewogenen geräumigen Platintiegel, die andere in einem geräumigen Porcellantiegel abgedampft und überhaupt genau so behandelt, wie oben zur Bestimmung der unorganischen Substanzen und des Kohlensäuregehalts des Rückstandes einerseits, des Verdampfungsrückstandes andererseits angegeben ist.

Zieht man von den beiden Rückständen die darin enthaltene Kohlensäure ab und nimmt man die Differenz dieser Differenzen, so erhält man die Menge der vorhandenen organischen Substanz.

Durch Elementaranalyse lässt sich nur der Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz des Verdampfungsrückstandes genau ermitteln. Die Verbrennung führt man am besten mit chromsaurem Bleioxyd aus. Wenn man eine Controle für die geschehene vollkommene Verbrennung haben will, so verbrennt man im Schiffchen mit einem Gemisch von Kupferoxyd und etwas Bleioxyd im Sauerstoff, legt auch zur Sicherheit, namentlich wenn salpetersaure Salze im Wasser vorhanden sein sollten, metallisches Kupfer vor. Nach geschehener Verbrennung wägt man nur das Chlorcalciumrohr, wenn man auch das gebildete Wasser bestimmen will und verbindet nun Kaliapparate und Chlorcalciumrohr mit einem Kolben, in welchen man die in dem Schiffchen zurückgebliebene Substanz eingespült hat. In diesen Kolben wird ein Gläschen mit Salzsäure gehängt und dieses nach luftdichter

Verbindung desselben mit einem kohlensäurefreie Luft zuleitenden Rohr mit dem Kolbeninhalt gemischt. Nachdem durch den Luftstrom alle Kohlensäure dem Kaliapparat zugeführt sein muss, werden auch diese gewogen. Von der dadurch ermittelten Kohlensäuremenge muss natürlich die in dem Verdampfungsrückstand ursprünglich vorhandene, die also auch bestimmt werden muss, abgezogen werden. Der Rest der Kohlensäure entspricht der Menge Kohlenstoff in der organischen Substanz wenn in dem Rückstande im Schiffchen keine Kohle mehr enthalten ist. Diese Kohle kann so bestimmt werden, wie es oben schon beschrieben ist.

Hat man den Inhalt des Schiffchens nach der Verbrennung (in einem vorher mittarirten, die Luft abschliessenden Apparat) genau gewogen, und ebenso die Kohlensäuremenge bestimmt, welche in diesem Rückstande noch enthalten ist, so lässt sich auch die Menge Sauerstoff annähernd ermitteln, welche in dem Trockenrückstande an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden ist. Zu dem Ende hat man nur von der Quantität des Schiffcheninhalts die Menge Kohlensäure abzuziehen, die darin noch enthalten ist, dagegen zu dieser Differenz die in dem Trockenrückstande ursprünglich enthaltene Menge Kohlensäure, ferner den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt der organischen Substanz hinzuzuzählen und diese Summe endlich von der Quantität des Abdampfrückstandes abzuziehen.

Allein die so gefundene Sauerstoffmenge, so wie die direct bestimmte Wasserstoffmenge gehört nicht allein der organischen Substanz an. Vielmehr ist wohl immer selbst in dem bei 150—160° C. getrockneten Abdampfrückstande Wasser enthalten. Es ist vor Allem die basisch-kohlensaure Magnesia, welche stets Wasser zurückhält und selbst bei 200° C. nicht abgibt. Ausserdem kann in dem glühenden Luftstrom etwas der Salze aus dem Schiffchen verflüchtigt sein. Indessen ist dieser Verlust, wenn man das Verbrennungsrohr in ein mit Magnesia gefülltes Eisenschiffchen gelegt hat und mittelst Gas erhitzt nur sehr unbedeutend, wie mich die directe Wägung desselben gelehrt hat. Die Sauerstoffbestimmung kann aber auch dadurch etwas zu hoch ausfallen.

Die beschriebene Methode der Bestimmung der Gesammtmenge der unorganischen und der organischen Substanzen basirt auf der Voraussetzung, dass beim Abdampfen von Lösungen kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser in der Kochhitze und beim Trocknen des Rückstandes bei 150—160° C. eine Verbindung von der Zusammensetzung $3CO_2 4MgO + 4H_2O$ zurückbleibt. Dass dies der Fall ist

geht nicht aus den Versuchen von H. Rose*) hervor, da derselbe durch Kochen aus der Lösung in kohlensaurem Wasser gefällte kohlensaure Magnesia nicht untersucht hat. Deshalb habe ich einen besondern Versuch ausgeführt.

Reine Magnesia wurde in vielem Wasser vertheilt und durch einen anhaltenden Strom Kohlensäure in Auflösung gebracht. Die filtrirte Flüssigkeit wurde kochend bis auf ein kleines Volum verdunstet, der entstandene Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und an der Luft getrocknet.

Der lufttrockene Niederschlag verlor bei 100° C. merklich an Gewicht, bei Steigerung der Temperatur auf 160° C. nur einige Milligramme und selbst bei 200° C. wurde dann das Gewicht nicht mehr bedeutend verändert.

Die so getrocknete Substanz bestand aus:

		Berechnet:	
Magnesia	43,79	43,96	4 MgO
Kohlensäure	35,53	36,26	$3 CO_2$
Wasser	20,34	19,78	$4 H_2O$
	99,71	100	

Es scheint zwar als wäre die Kohlensäurebestimmung viel zu niedrig, die Wasserbestimmung zu hoch ausgefallen. Indessen, wenn man bedenkt, dass diese beiden Körper nach Art der organischen Elementaranalyse bestimmt sind, bei welcher man einen Verlust von 1/4 Proc. Kohlenstoff und ein Zuviel von 0,1 Proc. Wasserstoff zugibt, was einer Kohlensäure- und einer Wasserdifferenz von fast je einem Procent entspricht, so dürfte die Analyse den genügenden Beweis liefern für die Richtigkeit der aufgestellten Formel, umsomehr als die in einer besondern Probe durch Glühen im Tiegel bestimmte Magnesia sehr gute Uebereinstimmung zeigt.

Dass aber die Bestimmung der unorganischen und somit auch der organischen Substanzen in Wassern in der beschriebenen Weise mit der Summe der Einzelbestimmungen übereinstimmende Resultate liefert, ist durch folgende Versuche nachgewiesen:

Von zweien Wassern, welche bei dem im Eingange erwähnten Rechtsstreite analysirt worden, wurden, da dieselben die Magnesia nur

*) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 447.

als kohlensaures Salz enthielten, Proben ohne Zusatz von kohlensaurem Natron zur Ermittelung der Summe der unorganischen Bestandtheile verwendet, und zwar von der Probe I., die wesentliche Mengen organischsaurer Salze enthält, zwei, von der Probe II., die frei davon war, nur eine Bestimmung ausgeführt. Die Mengen Rückstand, welche im Liter gefunden wurden, (bei I. mittelst der Kohlensäurebestimmung corrigirt) waren:

I.		II.
a.	b.	
0,6821	0,6787	0,6698.

Die Einzelbestimmungen hatten zu folgender Zusammensetzung geführt:

	I.	II.
Schwefelsaures Kali	0,0657	0,0366
„ Natron	—	0,0016
Schwefelsaurer Kalk	—	0,2257
Chlornatrium	0,1470	0,1110
Kohlensaurer Kalk	0,2430	0,1698
³/₄ basisch kohlensaure Magnesia ($3CO_2, 4MgO 4H_2O$)	0,0557	0,1217
Kohlensaures Natron	0,0824	—
Natron an organische Substanz gebunden	0,0587	—
Kieselsäure	0,0152	0,0068
Thonerde und Eisenoxyd	0,0084	0,0019
	0,6761	0,6751

Hieraus erhellt, dass die beschriebene Methode in der That eine genügende Uebereinstimmung in den Resultaten möglich macht.

Zur Bestätigung dessen, dass die Menge der organischen Substanz in einem Wasser in der beschriebenen Weise genügend genau bestimmt werden kann, diene folgendes Beispiel:

Die Differenz der in einem Liter eines Bachwassers (Reidebach bei Halle) gefundenen unorganischen Substanzen und ihres Kohlensäuregehalts betrug 0,5220 Grm., bei einem zweiten Versuch 0,5257 Grm., im Mittel also 0,5238 Grm., die Differenz des aus dem Liter desselben Wassers erhaltenen Trockenrückstandes und dessen Kohlensäuregehalts aber 0,5438 Grm. Ein Liter des untersuchten Wassers enthielt also 0,0200 Grm. organische Substanz.

Bei der Untersuchung eines Liters desselben Wassers waren folgende Zahlen gefunden worden:

Schwefelsäure	0,1286
Kieselsäure	0,0067
Thonerde und Eisenoxyd	0,0019
Kalkerde	0,1512
Magnesia	0,0488
Chlor	0,0780
Natrium (an Chlor gebunden)	0,0505
Natron	0,0098
Kali	0,0232
Kohlensäure	0,1079
Kohlenstoff	0,0119
Wasserstoff	0,0030
Sauerstoff	0,0287
	0,6502

Vertheilt man die Säuren an die Basen so, dass alles Chlor als Chlornatrium, der Rest des Natrons, das Kali und ein Theil des Kalks als schwefelsaures, der Rest des Kalks als neutrales kohlensaures, die Magnesia als vierfach gewässerte 3/4 kohlensaure Magnesia und der Rest dann als organische Substanz in Rechnung kommen, so erhält man folgende Tafel:

Schwefelsaures Kali	0,0430
„ Natron	0,0224
Schwefelsaurer Kalk	0,1636
Chlornatrium	0,1286
Kohlensaurer Kalk	0,1497
$3CO_2 + 4MgO + 4H_2O$	0,1110
Kieselsäure	0,0067
Thonerde und Eisenoxyd	0,0019
Organische Substanz	0,0233
	0,6502

Die Differenz der nach der oben beschriebenen Methode bestimmten und der aus der Gesammtanalyse berechneten Menge organischer Substanz beträgt auf 1 Liter angewendeten Wassers nur 0,0033 Grm.

Schliesslich unterlasse ich nicht zu bemerken, dass die zu der vorstehenden Untersuchung erforderlichen Wasseranalysen zum Theil von mir, zum Theil von meinem Assistenten Herrn F. Lossen ausgeführt worden sind.

Halle, den 21. April 1866.

Der auf S. 13 von Heintz gewählte Ausdruck: „Fresenius gibt zu etc." scheint mir nicht richtig gewählt. Wer die betreffenden Stellen und auch noch S. 711 c. nachliest, wird sogleich erkennen, dass ich die Differenz zwischen dem direct gefundenen fixen Rückstand und der Summe der einzeln bestimmten Bestandtheile keineswegs bloss zugebe, sondern dass ich mit genauer Angabe der Gründe mit aller Bestimmtheit darauf aufmerksam mache; ja ich glaube sogar, dass ich durch die vielen von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen, bei denen ich die Gründe dieser Differenz nach allen Richtungen hin studirte, zur genaueren Erkenntniss dieses Punktes ganz wesentlich beigetragen habe. Auch habe ich bekanntlich in Folge meiner Erfahrungen und zwar, wenn ich nicht irre, zuerst, als bessere Controle die Ueberführung der Basen in neutrale schwefelsaure Salze empfohlen (Analyse der Mineralquelle zu Geilnau, Journ. f. prakt. Chem. 72. 15, — meine Anl. zur quant. Anal., 5. Aufl., 712). Ich erkenne in dem Verfahren des Verfassers gerne einen Fortschritt an, aber die Worte auf S. 13 „indessen eine solche ungefähre Controle ist gar keine Controle etc." können trotzdem auch auf die neue Methode angewandt werden, weil dabei der störende Einfluss, den die Kieselsäure, den die Ammonsalze und vor Allem der, welchen die salpetersauren Salze ausüben, nicht beseitigt ist. Nach meiner Ansicht hat der Verf. namentlich die Bedeutung der letzteren Fehlerquelle unterschätzt, denn die Menge der salpetersauren Salze ist wenigstens in den Brunnenwassern, in der Regel viel bedeutender, als man früher annahm (vergl. Weltzien, Ann. d. Chem. u. Pharm. 132. 216 und Andere). R. F.

Ueber die Abscheidung und Isolirung organischer Substanzen aus dem Brunnen- und Trinkwasser.

Von

Dr. Julius Löwe.

In neuerer Zeit, in welcher die Beschaffung eines guten Trinkwassers in allen grösseren Städten zur Tagesfrage geworden ist, hört man so oft von competenter Seite unter den aufgestellten Bedingungen über die Güte eines Trinkwassers auch die nennen: dass es frei von aufgelösten organischen Stoffen sei; allein gestehen wir es offen: von

chemischer Seite kennen wir bisjetzt die organischen Stoffe und deren Natur in den Brunnen- und Trinkwassern noch so wenig, dass uns ein fertiges Urtheil über die Schädlichkeit oder Nichtschädlichkeit derselben gar nicht zusteht. Gerade diese unsere Unkenntniss nach jener Richtung schafft der Phantasie, wie in allen ähnlichen Fällen, den bequemsten Tummelplatz und schreibt dem genossenen Wasser Wirkungen zu, welche oft in ganz anderen Ursachen, als in dem Vorhandensein geringer Mengen organischer Stoffe, zu suchen sind. Ich bestreite nicht die gemachte Beobachtung, ich bestreite nur die in so manchen Fällen aus dieser Beobachtung gezogenen Schlüsse, denn Nichts ist bei der Forschung oft schwieriger: als die Scheidung des Wesentlichen von dem Unwesentlichen der Beobachtung, die Sichtung der Thatsachen von dem mehr Zufälligen, um so in streng logischem Gedankengange von dem Anfange zu dem Ende des Fadens von dem Wirrgarne zu gelangen, welches zu entwirren die Forschung sich zur Aufgabe gestellt. Der Begriff: organische Substanzen, ist ein so weiter, dass mit diesem eigentlich in vorliegendem Falle Nichts gesagt ist, wenn es der Wissenschaft nicht gelingt ihn zu präcisiren, denn organische Substanzen füllen den grössten Theil unserer Genussmittel aus, wir schlürfen sie täglich in concentrirter Menge in den heissen Aufgüssen des Thees und Kaffees, wir trinken sie in reichlichem Maasse in dem Wein, Most und dem in neuester Zeit so sehr in Aufnahme gekommenen Biere, welch' letzteres Getränk sich noch dadurch charakterisirt, dass es in einer stetigen chemischen Bewegung und Umsetzung (Gährung) begriffen ist. Da das Wasser ein unentbehrliches Genussmittel und eine so grosse Anwendung zu häuslichen Zwecken findet, so ist es begreiflich, dass ihm und seinen Bestandtheilen so Manches aufgebürdet wird, was in anderen diätetischen Vergehen seinen Grund und seine Erklärung hat. Die in den verschiedenen Brunnen- und Trinkwassern vorkommenden fixen wie luftförmigen Stoffe sind uns durch viele umfassende und genaue Analysen bekannt geworden, lückenhaft sind unsere Kenntnisse allerdings, wie schon gesagt, in Beziehung des Wesens der in denselben auftretenden organischen Stoffe, obschon uns gerade diese vorliegenden Gewichtsanalysen zu dem Ausspruche berechtigen, dass ihr Vorkommen nur ein sehr vereinzeltes und ihre Menge in denselben nur eine höchst geringe ist. Haben uns doch bis jetzt 80 quantitative Analyen von Brunnen-, Quell- und Flusswassern aus den verschiedensten Gegenden gezeigt, (chemisches Handwörterbuch Band 9, S. 546) dass die höchste bis heute gefundene Menge organischer Stoffe in 100 Theilen Wasser nur 0,01 Theile beträgt (Graham, Hoffmann

und Miller bei Londonbridge) und ziehen wir bei diesem Resultate in Betracht, dass selbst die Summenbestimmung organischer Stoffe in dieser Richtung bis heute keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen kann, so erscheint es nicht gewagt, wenn wir obiges Resultat als noch zu hoch anzweifeln. Die quantitative Prüfung auf organische Stoffe in dem Brunnen- und Trinkwasser mittelst Silber und Goldlösung ist bei dem Gehalte vieler Wasser an reducirenden Eisenoxydulverbindungen und an salpetrigsauren Salzen immerhin trügerisch und die quantitative Bestimmung derselben durch übermangansaures Kali schliesst aus diesem Grunde nicht geringere Fehlerquellen ein; denn was kann uns diese Methode Zuverlässiges bieten, wo wir ausserdem über die Natur der hier auftretenden organischen Stoffe vollständig im Unklaren, wo wir nicht wissen, ob deren Vorkommen und deren Zusammensetzung nicht nach der Oertlichkeit wechselt und keine Erfahrung uns zu dem Glauben der Identität derselben berechtigt. Man nimmt im Allgemeinen an, dass die Menge der organischen Stoffe in dem Quellwasser eine geringere ist, als in reinem Flusswasser und wie man dort aus dem geringen Gehalte an aufgelöstem Sauerstoffgas schliesst, dass Fische nicht in demselben leben können, ebenso gerechtfertigt ist der Schluss: dass das Flusswasser reicher an organischen Substanzen sein muss, seien dieselben nun aufgelöst oder nur suspendirt, gerade weil Fische in demselben auftreten, denn diese leben ja nicht allein von der Luft und das animalische wie vegetative Leben in demselben bemächtigt sich unter der Mitwirkung des Lichtes dieser Stoffe, und drückt deren Menge zur Fristung seiner Existenz so auf ein Minimum herab. Wenn man so oft Klage führt, dass die in die Flüsse geführten organischen Stoffe in der Nähe grösserer Städte, wie Abfälle von Schlächtereien etc. etc. für den Ackerbau verloren gingen, so vergisst man dabei, dass gerade diese Stoffe das animalische Leben in unseren Flüssen begünstigen und heben, den Fischfang im Schwung erhalten und dass der Landwirthschaft, nur auf einem Umwege, das zum Theil wieder ersetzt wird, was nur scheinbar für sie ein Verlust war.

In Städten, in denen das System der Senkgruben noch zur Anwendung kommt, wo Theer- und Gasfabriken, sowie chemische und industrielle Etablisements anderer Art auf einem verhältnissmässig kleinen Raum zusammengedrängt sind, da kann allerdings den daselbst befindlichen Brunnen eine nicht unerhebliche Menge aufgelöster Stoffe zugeführt werden; allein in den meisten Fällen ist die bedeutend überwiegende Menge derselben mehr unorganischer als organischer Natur, und wenn

von diesen letzteren auf eine Mitwirkung oder Abstammung von organischen Stoffen geschlossen werden soll, so ist es vorzugsweise die Anwesenheit salpetrig- und salpetersaurer Salze, welche einem solchen Schlusse Wahrscheinlichkeit beilegen.

Seit mehreren Jahren sind mir so häufig Brunnen- und Trinkwasser zur Prüfung auf einen Gehalt von organischen Stoffen übergeben worden, dass ich vielfach bemüht und bestrebt war einen Weg zu ermitteln, um deren qualitative Nachweisung hier nicht allein sicher zu stellen, sondern auf dem ich auch das mir vorgesteckte Ziel zu erreichen suchte: jene Stoffe zu isoliren, um so die Möglichkeit zu schaffen, dieselben einem genauen Studium unterziehen zu können, was bei den bis jetzt üblichen qualitativen und quantitativen indirecten Bestimmungsmethoden nicht der Fall ist. Der so schwierige Gegenstand hält mich weit entfernt von dem Glauben, dass dieses auf dem Wege, welchen ich hier anführen werde, völlig zu erlangen ist; ich bescheide mich selbst ihn nur als den Anfang dahin zu betrachten, als Eingang zu dem verwachsenen Pfade, mit dessen allmählicher Räumung uns Kenntnisse nach jener Richtung übermittelt werden sollen, denn bei dem gediegenen Streben so Vieler auf dem chemischen Gebiete wird es nicht missglücken dahin Licht zu tragen, wo es jetzt kaum noch dämmerte. Bei Mittheilung meiner Versuche wird man somit nicht vergessen dürfen, dass uns Stützpunkte und Vorarbeiten hier fast gänzlich fehlen und dass ich fast nur auf eigene Versuche und Prüfungen angewiesen war, welch' letzteren sich unter so vielen Schwierigkeiten auch die des geringen Vorkommens der organischen Stoffe in den Brunnen- und Trinkwassern überhaupt entgegenstellte, so, dass selbst bei 100 Pfund in Arbeit genommenen Gewichtsmengen vieler Wasser die Resultate oft zweifelhaft blieben. Ausserdem erstrecken sich meine Untersuchungen nur auf die organischen Stoffe einzelner Wasser von Frankfurt, ob deren Abscheidung in allen denselben nach gleichen Regeln erfolgt, kann nur durch die Erfahrung festgestellt werden. Unter solchen Berücksichtungen stehe ich nicht an das Wenige zur weiteren Kenntniss zu bringen, was ich nach so vielen Mühen erreicht und gebe im Nachstehenden den Weg und das Verfahren an, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bediente.

Man erhitzt das zur Analyse gezogene Wasser bei mässiger Temperatur so lange, bis alle freie Kohlensäure entwichen, die doppelt kohlensauren Verbindungen des Kalkes, der Magnesia und des stets in geringer Menge vorhandenen Eisenoxyds (resp. Oxyduls) somit zersezt und die völlige Ausscheidung derselben beendet ist. Darauf lässt man

die Flüssigkeit in der Ruhe sich klären, trennt die klare Auflösung durch Decantiren oder Filtriren von dem Niederschlage, sammelt letzteren auf einem Filter und wascht ihn daselbst mit destillirtem Wasser ab. Bei dieser, so wie bei allen folgenden Operationen ist das Eindringen von Staub in die Flüssigkeit sorgfältig zu vermeiden, überhaupt die Verdampfung des Wassers an einem Orte vorzunehmen, wo die Luft frei ist von chemischen Stoffen, damit nicht dem Wasser von Aussen fremdartige Theile zugeführt werden, welche störend in die spätere Untersuchung eingreifen, eine Bedingung, die bei grösseren in Arbeit genommenen Mengen des Wassers allerdings grosse Aufmerksamkeit erfordert und das Mitarbeiten Anderer im Laboratorium gänzlich ausschliesst. Den mit Wasser abgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Kalk etc. etc. spritzt man in eine Schale, übergiesst ihn noch mit destillirtem Wasser und erhitzt Flüssigkeit sammt Niederschlag bis nahe zum Sieden; darauf giesst man tropfenweise in grösseren Zwischenräumen eine reine Auflösung von umkrystallisirtem Salmiak hinzu und lässt so lange fast Sieden, als sich ein Geruch von Ammoniak resp. kohlensaurem Ammoniak bei fernerem Zusatz von Salmiaklösung noch erkennen lässt. Ein grosser Theil des Niederschlages gelangt bei diesem Verfahren durch gegenseitige Umsetzung in Auflösung und von dem meist aus Eisenoxyd, Spuren von Kieselsäure etc. bestehenden Reste trennt man die Flüssigkeit nun durch Filtration. Die Lösung lässt man zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit neben Schwefelsäure stehen, wo sie alsdann so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyde zu versetzen ist, als durch dieses Reagens noch eine Fällung entsteht. Man wascht das Praecipitat mit etwas destillirtem Wasser ab, suspendirt es in warmem ausgekochtem Wasser und zerlegt es mittelst eines Stromes von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas. Das überschüssige Gas entfernt man aus der filtrirten Flüssigkeit durch Verdrängung mittelst reiner Kohlensäure, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt nochmals und dampft zuletzt in einer Glasschale auf dem Wasserbade ab. Es blieben bei meinen Untersuchungen nach dieser Operation meist Spuren von organischen Stoffen zurück, die sich durch einen leichten Ueberzug auf dem Boden der durchsichtigen Schale, noch sicherer durch Auflösen des Rückstandes in einem Tropfen ausgekochtem destillirtem Wasser, Verdunsten der Lösung auf dem Platinblech im Luftbade und nachherigem vorsichtigem Erhitzen mit einer kleinen Spiritusflamme in einer leichten Schwärzung zu erkennen gaben. Ich erachtete die Prüfung des beim Kochen sich aus-

scheidenden Niederschlages deshalb für nothwendig, weil ich bei vielen Untersuchungen von Brunnenwassern fand, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd organische Stoffe mit niederreisst, die vielleicht in Verbindung mit Oxydul löslich in dem Wasser, mit Oxyd hingegen unlösliche Verbindungen eingehen. Dieses dürfte auch der Grund sein, warum man in dem Ockerabsatze der Mineralquellen die organischen Stoffe in grösserer Menge findet, während die letzteren in dem Mineralwasser selbst in kaum erkennbarer Quantität nachzuweisen sind. Ich dachte deshalb gleich an die Quell- und Quellsatzsäure von Berzelius, welche ja bekanntlich aus den Eisenockern mittelst Kalihydrats ausgezogen werden; allein die Spuren des erhaltenen Rückstandes gestatteten mir es nicht, die von Berzelius angegebene Trennung beider Säuren in Ausführung zu bringen, noch weniger den Beweis der Identität mit jenen zu liefern, die ohnediess noch eines gründlicheren Studiums bedürfen. Ich musste mich vorerst begnügen den Beweis geliefert zu haben, dass mit den sich beim Erhitzen ausscheidenden Erdsalzen und dem Eisenoxyde auch organische Stoffe mit präcipitirt werden. — Die beim anfänglichen Erhitzen von den Erdsalzen theils decantirte, theils abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun bei mässiger Temperatur zur weiteren Verdampfung gebracht und die concentrirte Lösung nach dem Erkalten so lange mit einer reinen Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyde versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Der Zusatz dieses Reagens hatte den Zweck, die in dem Wasser an Kalk gebundene Schwefelsäure in Form von schwefelsaurem Bleioxyde, das Chlor der Chlormetalle zum grösseren Theile als Chlorblei auszuscheiden. Sobald sich also die Flüssigkeit geklärt hatte, wurde die darüber stehende klare Lösung theils behutsam abgegossen, der Rest filtrirt und der Bleiniederschlag auf einem Filter gesammelt. Hier wurde die Fällung so lange mit warmem Wasser ausgewaschen bis in dem gesondert aufgefangenen Filtrate kein Chlorblei sich mehr zu erkennen gab; darauf wurde der unlösliche Rückstand mit destillirtem Wasser vom Filter in eine Schale gespritzt und mit einer mässig concentrirten kalten Lösung von reinem unterschwefligsaurem Natron übergossen, aufgerührt, und nach der Klärung die über dem Satze stehende Auflösung abgegossen. Die Operation wurde so oft wiederholt, bis eine abfiltrirte Probe mit neutralem chromsaurem Kali keine gelbe Fällung von chromsaurem Bleioxyde gab. Das Filter nebst Rückstand wurde dann zur Entfernung des unterschwefligsauren Natrons mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen. Wie ich in einer früheren Mitthei-

lung gezeigt*) ist unterschwefligsaures Natron ein sehr gutes Lösungsmittel für das schwefelsaure Bleioxyd, und um das letztere hier zu entfernen, bediente ich mich der Auflösung genannten Natronsalzes, da dasselbe, so weit meine Erfahrungen bis jetzt reichen, nicht zersetzend hier auf die Verbindungen des Bleioxydes mit organischen Stoffen wirkt**). — Nach diesem Verfahren blieben bei meinen Versuchen nach der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron meist Spuren einer Bleiverbindung zurück, die nach dem Trocknen beim Verbrennen mit der Loupe sichtbare Kügelchen von metallischem Blei zu erkennen gab. Wurde die feuchte Bleiverbindung in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so konnte in dem abgedampften Filtrate, nach der Behandlung desselben mit Kohlensäure, eine Spur eines Rückstandes gewonnen werden, der beim Glühen eine vorübergehende Schwärzung zeigte; auch das rückständige Schwefelblei schien nicht völlig frei von organischen Stoffen zu sein; denn als dasselbe mit einer verdünnten Auflösung von c h e m i s c h reinem Aetzkali übergossen wurde, zeigte das alkalische Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure eine höchst schwache Trübung, und ein Tropfen unter dem Mikroskope lichtgelbe Flöckchen, die jedoch wegen ihrer höchst geringen Menge weitere Prüfungen nicht zuliessen. Immerhin glaube ich aus diesen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei der Behandlung genannter Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyde sich mit dem schwefelsauren Bleioxyde und dem Chlorblei auch organische Bleiverbindungen in sehr geringen Mengen präcipitiren.

Das von dem Niederschlage mit neutralem essigsaurem Bleioxyde gewonnene und zurückgestellte Filtrat wurde nun mit einer frisch fil-

*) Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1856—1857 S. 73.

**) Sollte in einzelnen Fällen vielleicht hier Auflösung in der unterschwefligsauren Natronlösung erfolgen, so kann man mit neutralem essigsaurem Bleioxyde das Gelöste, wenn eine Umsetzung stattgefunden hat, wieder ausfällen. Sobald die Flüssigkeit einen grösseren Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron enthält, gibt, selbst bei Gegenwart von aufgelöstem schwefelsaurem Bleioxyde, das neutrale essigsaure Bleioxyd keine Fällung, da begreiflich das entstehende unterschwefligsaure Bleioxyd von dem überschüssigen unterschwefligsauren Natron aufgelöst wird, oder bei Gegenwart geringerer Mengen des genannten Natronsalzes wird der entstandene Niederschlag in neuen zugefügten Mengen des unterschwefligsauren Natrons wieder verschwinden.

trirten klaren Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyde ($2\,PbO, \bar{A}$) versetzt und zwar so lange, als hierdurch eine Ausscheidung stattfand. Das Präcipitat, von lichtgelber Farbe, entstand durch erwähntes Fällungsmittel in nicht unerheblicher Menge. Es setzt sich leicht ab und wurde von der darüber befindlichen Flüssigkeit theils durch Decantiren, theils durch Filtriren getrennt und zuerst mit kaltem destillirtem Wasser abgewaschen. Eine ausführliche Untersuchung ergab, dass dieser Niederschlag nicht allein an Bleioxyd gebundene organische Stoffe, sondern in reicher Menge zwei unorganische Verbindungen enthielt und zwar ein Oxychlorid des Bleis von der Formel: $PbO, PbCl + HO$ und ein basisch salpetersaures Bleioxyd von der Formel: $2\,PbO, NO_5, HO$. Da die vorausgegangene Ausfällung der Chlormetalle mittelst neutralen essigsauren Bleioxyds wegen der Löslichkeit des Clorbleis in Wasser nur immerhin eine theilweise ist, so musste in das hier der Prüfung unterzogene Filtrat eine nicht unerhebliche Menge von Chlorblei gelangen, welche durch den Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyde in Form von Oxychlorid in obiger Zusammensetzung sich ausschied ($PbCl + 2\,PbO, \bar{A} = PbO, PbCl, HO + PbO, \bar{A}$). Denselben Niederschlag erhält man, wie ich bei einer anderen Gelegenheit erfahren habe, wenn man in eine heisse wässerige Auflösung von Chlorblei halb essigsaures Bleioxyd ($2\,PbO, \bar{A}$) eingiesst. Das basisch salpetersaure Bleioxyd stammt von dem Gehalte der meisten hiesigen Brunnenwasser an neutralen salpetersauren Salzen her und bildet sich, wenn man eine wässrige kalte Auflösung von salpetersaurem Kali, Natron, Kalk, Bleioxyd etc. mit halb essigsaurem Bleioxyde versetzt *). Da diese letztere Verbindung sich leicht in kochendem Wasser auflöst, so wurde der hier gewonnene Niederschlag längere Zeit mit kochendem Wasser ausgewaschen. Ist das der Untersuchung unterworfene Wasser verhältnissmässig reich an salpetersauren Verbindungen, seine Menge nicht zu klein und die Auflösung wie hier, durch Abdampfen concentrirt, so gewinnt man beim Abkühlen des Filtrates oft deutliche Krystalle des basisch salpetersauren Salzes oder durch Verdampfen desselben einen trockenen Rückstand, der beim Erhitzen in einer Glasröhre gelbrothe Dämpfe von Untersalpetersäure aufs deutlichste zu erkennen gibt und eine entschiedene qualitative Nachweisung der Salpetersäure gestattet. Zur Trennung des Oxychlorids des Bleis von dem Niederschlage fand ich bis jetzt kein entsprechendes neutrales Lösungsmittel und gerade seine

*) Siehe diese Zeitschrift Jahrg. IV, S. 358.

Entfernung erscheint hier doppelt wünschenswerth, da es bei der Zersetzung des Gesammtniederschlages eine nicht unerhebliche Menge von Salzsäure in das Filtrat einführt. Die frühere Ausscheidung des Chlors der Chlormetalle durch entsprechendere Silbersalze suchte ich deshalb hier zu umgehen, da sich mir nicht ohne Grund wohl die Befürchtung aufdrängte: ein kleiner Ueberschuss derselben könnte durch leichte Abgabe von Sauerstoff, überhaupt durch die leichte Reducirbarkeit genannter Salze, störend in die weitere Untersuchung eingreifen. In wie weit nun der hier gewünschte Zweck zu erreichen ist, muss ferneren Prüfungen überlassen bleiben; doch erscheint wegen der schweren Entfernung des Oxychlorids aus dem Niederschlage die vollständige Trennung des basisch salpetersauren Salzes um so mehr hier geboten, da im entgegengesetzten Falle nach der Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoffgas und Eindampfen der erhaltenen Lösung Gelegenheit zur Entwicklung von Chlor gegeben ist, durch welches Gas nicht allein eine theilweise Veränderung der organischen Stoffe, sondern selbst eine theilweise Zerstörung derselben möglich ist, wie mich die Versuche lehrten, ehe ich mir eine genaue Kenntniss von der Zusammensetzung des gesammten Bleiniederschlages erworben hatte. Aus diesem Grunde schenkte ich dieser Fällung gemischter Bleiverbindungen meine besondere Aufmerksamkeit, da durch das basisch essigsaure Bleioxyd, während des ganzen Ganges der Untersuchung, hier die verhältnissmässig reichste Ausscheidung organischer Stoffe erfolgte.

Nachdem also genannter Niederschlag mit heissem Wasser längere Zeit ausgewaschen war, wurde der Rückstand in warmem Wasser suspendirt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas zerlegt; das Filtrat wurde mit Kohlensäure behandelt und in einer Glasschale darauf im Wasserbade abgedampft. Bei grösseren Mengen des auf vorstehende Weise zersetzten Niederschlages ist das Filtrat gleich zu Anfange gelblich, bei kleineren gewinnt es erst diese Farbe bei der Concentration; es besitzt stark saure Reaction und entbindet schon durch den Geruch deutlich wahrnehmbare Dämpfe von salzsaurem Gase, welche, wie schon angegeben, von der Zersetzung des Oxychlorids in Schwefelblei und freie Salzsäure herrühren. Nach dem völligen Verdampfen der Lösung bleibt in deutlicher Menge die organische Substanz in Gestalt eines gelben firnissartigen Ueberzuges auf dem Boden der Schale zurück, welcher bei längerem Verweilen auf dem heissem Wasserbade deutlich rissig wird und sich wie ein dünner Ueberzug von Gummi oder Tannin in fast durchscheinenden, glänzenden Stücken mit dem Platinspatel von den Wänden der Schale ablösen lässt. Dieser Rückstand besitzt

stark saure Reaction und selbst einen säuerlichen Geschmack, wenn er auch mit Wasser mehrmals befeuchtet und zur Entfernung der freien anhängenden Salzsäure auf's Neue abgedampft wurde. Auf dem Platinspatel erhitzt, verbrannte derselbe unter Kohleabscheidung, oft unter Verbreitung eines schwachen harzartigen Geruches und manchmal mit Hinterlassung einer kleinen Menge von Asche, bestehend aus kohlensaurem Kalke und Spuren von Eisenoxyd. Von Weingeist wird derselbe mit gelblicher Farbe aufgenommen, bei manchem Wasser oft nur ein Theil desselben, während in kleiner Quantität hier eine weissliche Masse zurück blieb, die zwar gemengt war mit organischen Stoffen, jedoch beim Verbrennen einen Gehalt an alkalischen Erden zeigte. Mit Kupfer- und Eisensalzen entstanden in der wässerigen Auflösung des genannten Rückstandes deutliche Fällungen, jedoch oft nur, wenn die anhängende Salzsäure durch öfteres Abdampfen möglichst entfernt war. Die freie Salzsäure in einem Theile der Lösung durch essigsaures Natron zu binden und die Lösung dann mit essigsaurem Kupferoxyde auszufällen, gab mir kein befriedigendes Resultat, an welchem Misslingen vielleicht die kleinen Mengen von Lösung die Schuld tragen dürfen, welche ich nur zu allen diesen Proben verwenden konnte und die ein eingehendes Studium in diese Niederschläge fast unmöglich machten.

Eine weitere trockene Probe wurde mit reinem doppeltkohlensaurem Kali bei möglichstem Luftabschluss geglüht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit fein zertheiltem metallischem Eisen längere Zeit erwärmt, darauf wurde filtrirt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Ferrocyankalium geprüft. Es entstand keine Reaction durch das letzte Reagens unter Bildung von Berlinerblau, die auf einen Stickstoffgehalt in der trockenen Masse hätte schliessen lassen. Ebenso negative Resultate wurden beim Glühen der Substanz mit Natronkalk, wie nach der Methode von Lassaigne erhalten. Ob in allen Fällen bei vollständiger Entfernung der salpetersauren Verbindung dieser Rückstand stickstofffrei ist, wage ich nicht zu behaupten, da mir, ungeachtet der vielen ausgeführten Versuche, dennoch zu wenig Erfahrung zur Seite steht. Ich stand ab einen Theil der Masse einer Elementaranalyse zu unterziehen, weil ich nicht einsehe, welcher besondere Aufschluss durch diese hätte erreicht werden können, da es ja ganz unentschieden ist: ob der gewonnene Rückstand nicht ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern ist und die wenigen Versuche und Resultate, mit vielen Schwierigkeiten behaftet, zum entgegengesetzten Schlusse in der That nicht berechtigen. Als das bei der letzten Opera-

tion gewonnene Schwefelblei mit sehr verdünnter Kalilauge behandelt wurde, zeigte das alkalische Filtrat beim schwachen Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure weder sogleich noch nach Verlauf längerer Zeit eine Trübung und Ausscheidung in der Ruhe, so, dass hierdurch anzunehmen ist, dass der mit halb essigsaurem Bleioxyde entstandene Niederschlag meist nur in Wasser leicht lösliche organische Stoffe niederschlug; nur bei Beginn meiner Untersuchung fand ich in zwei Bleiniederschlägen dieser Art nach der Behandlung mit Kalilauge und nach längerer Zeit eine schwache Ausscheidung. Da ich jedoch die späteren Bleifällungen längere Zeit mit warmem Wasser behandelte, so glaube ich, dass ich dadurch eine vollständigere Entfernung der organischen Stoffe von dem immer dieselben etwas hartnäckig zurückhaltenden Schwefelblei erzielte. Um allen Täuschungen vorzubeugen ist es bei Ausführung dieses Versuches immer rathsam, sich eines chemisch reinen Kalis zu bedienen und Stücke desselben immer unmittelbar vor dem Versuche in Wasser aufzulösen. Ich wandte meine Aufmerksamkeit auch der von dem basischem Bleisalze abgelaufenen Flüssigkeit zu, um auch hier nach Entfernung des in der Lösung überschüssigen Bleioxydes und der Essigsäure weitere Versuche anzustellen; allein Andeutungen irgend welcher Art, die die Anwesenheit fernerer organischer Stoffe vermuthen liessen, konnte ich bis jetzt nicht erzielen.

Zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen.

Von

W. Stein.

Um bei der Elementaranalyse sehr hygroskopischer Substanzen die Bestimmung des Wasserstoffs möglichst genau ausführen zu können, wäge ich die nur an der Luft oder im Exsiccator abgetrocknete Substanz im Schiffchen ab und bringe dieses in die zur Elementaranalyse vollständig vorgerichtete Verbrennungsröhre *). Nachdem die

*) Damit der Versuch durch die Wärmeleitungsfähigkeit der Blechrinne nicht gefährdet werde, ist es zweckmässig, letztere nur so lang zu nehmen, als die Kupferoxydschicht reicht und die Stelle unter dem Schiffchen frei zu lassen.

Dichtheit des Apparates geprüft ist, stecke ich in einem Abstande von 3—4″ hinter dem Schiffchen ein oder zwei Brenner an und leite einen auf diese Weise erhitzten und, wie bekannt, vollkommen trockenen Luftstrom langsam über die Substanz. Gewöhnlich erscheint sehr bald Wasser in der Chlorcalciumröhre, und verschwindet nach einiger Zeit wieder, ohne auch bei etwas stärkerer Erhitzung des Luftstromes und Abkühlung der Kugel der Chlorcalciumröhre durch Aether wieder zum Vorschein zu kommen. Der Apparat wird nun wiederum auf seine Dichtheit geprüft und die einzelnen Theile gewogen. Die Wägung des Kaliapparates mit dazugehöriger Kaliröhre lässt erkennen, ob eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergibt den Wassergehalt *). Während der Wägungen geht der Luftstrom ohne erhitzt zu werden, ununterbrochen durch die Röhre und sobald sie ausgeführt sind, kann die Verbrennung der nun vollkommen trocknen Substanz beginnen. Anstatt durch Abkühlung der Chlorcalciumröhre zu prüfen, ob die Austrocknung vollendet, ist es sicherer, nach der Wiederanfügung aller Apparate noch eine Zeit lang zu erhitzen und zum zweitenmale, diessmal jedoch nur die Chlorcalciumröhre zu wägen.

In Fällen, wo eine höhere Temperatur nöthig ist, um das chemisch gebundene Wasser auszutreiben, hänge ich an vier dünnen Drähten ein Kupferblech zwischen Brenner und Röhre an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebe ein Thermometer dazwischen und stecke einen Brenner unter dem Bleche an. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers. Durch Lösen der Drähte lässt sich nach beendigter Austrocknung das Blech leicht entfernen. — Zur Prüfung der Methode habe ich folgende Versuche ausgeführt:

1. Milchzucker, welcher als durch Alkohol gereinigter gekauft worden war:

a) 0,1935 : Wasser bei 105° am Thermometer 0,00875 = 4,5 Proc.
b) 0,2435 : » » 120° » » 0,011 = 4,5 »

Als a bis auf 150° am Thermometer erhitzt wurde, fand ein weiterer Verlust von 0,0008 = 0,4 Proc. statt; zugleich war aber die Gewichtsdifferenz des Kaliapparates —0,060 und die der Kaliröhre

*) Zeigte sich in einem Falle gar kein Wasser in der Chlorcalciumröhre, so ist die Wägung nichtsdestoweniger vorzunehmen, da bei geringem Wassergehalte der Substanz oder höherer Temperatur des Luftstromes es vorkommen kann, dass kein Wasser in der Kugel verdichtet wird.

+0,0645. Es hatte demnach eine geringe Zersetzung stattgefunden und der Zucker enthielt nur 4,5 Proc. Wasser.

2. Derselbe Zucker wurde umkrystallisirt und die Krystalle im Exsiccator getrocknet. 0,3005 verloren bei 120° am Thermometer 0,017 = 5,6 Proc. — Die theoretische Menge ist 5,5 Proc.

3. Gallussäure, lufttrocken, 0,1865: Wasser, ohne directe Erhitzung unterhalb des Bleches, 0,0175 = 9,3 Proc. — Theoretische Menge 9,5 Proc.

4. Schwefelsaures Chinin, mehrere Jahre in einem mit Glasstöpsel versehenen Präparatenglase aufbewahrt:

a) von der Oberfläche des Vorrathes, 0,2795: Wasser 0,018 = 6,4 Proc.

b) Desgleichen, 0,2205: Wasser 0,014 = 6,3 Proc.

c) aus der Mitte des Vorrathes, 0,2105: Wasser 0,0125 = 5,9 Proc.

Diese drei Versuche waren ohne directe Erhitzung ausgeführt.

d) Frisch umkrystallisirtes und über Schwefelsäure getrocknetes Material, 0,177: Wasser bei 110° am Thermometer 0,0075 = 4,2 Proc.

e) Dieselbe Substanz, 0,201: bei 125° am Thermometer 0,0085 = 4,2 Proc.

Die Brauchbarkeit der Methode scheint mir hierdurch genügend bewiesen, ich will daher nur noch zu ihren Gunsten anführen, dass neben der wichtigen Controle über etwa stattgefundene Zersetzung, die sie gewährt, auch schnelle Ausführbarkeit ihr zur Empfehlung gereicht.

Bei den vorstehenden Versuchen habe ich mich, weil seit einiger Zeit bei jeder Analyse, doppelter Chlorcalciumröhren bedient. In einzelnen Fällen war eine Gewichtszunahme der zweiten Chlorcalciumröhre von 0,0005 Grm. eingetreten; in den meisten Fällen dagegen das Gewicht unverändert geblieben.

Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde.

Von

Demselben.

Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde wende ich ungeleimtes Ultramarinpapier an, welches nach meinen bisherigen

Erfahrungen alle andern bis jetzt vorgeschlagenen Mittel übertrifft und 0,8 Proc. Schwefelsäurehydrat noch deutlich erkennen lässt. Weiteres werde ich später darüber mittheilen.

Ueber die gasvolumetrische Analyse.

Von

Dr. Ernst Dietrich.

In der nachfolgenden Abhandlung werde ich besprechen:

1) Die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung durch Zersetzung von Ammoniakverbindungen mittelst bromirten unterchlorigsauren Natrons.

2) Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure durch Messung des Stickgases, welches sich aus dem durch molybdänsaures Ammon erhaltenen Niederschlage entwickelt.

3) Einige allgemeine Bemerkungen über die gasvolumetrische Analyse.

1) Die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung.

Nachdem schon von mehreren Chemikern, so von Wöhler, Erdmann, Thudichum, König die Eigenschaft der unterchlorigsauren Salze Ammoniakverbindungen und auch andere stickstoffhaltige Substanzen zu zersetzen zur gasvolumetrischen Bestimmung des Stickstoffs mit nicht allzugrossem Erfolge benutzt worden war, gelang es Knop (Chemisches Centralblatt 1860, 243) einen Weg anzubahnen, der ein endliches vollständiges Gelingen dieser Methode versprach. Er fand nämlich, dass, wenn man zu einem Liter starker, reichlich mit kaustischem Natron versetzter Lösung von unterchlorigsaurem Natron 2 bis 3 Gramm Brom fügt, eine Zersetzungsflüssigkeit resultirt, welche Ammoniakverbindungen fast momentan und vollständig zerlegt.

Schon früher hatte ich bei Gelegenheit der Bestimmung des Stickstoffgehalts (Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure) der meteorischen Wasser mich mit der azotometrischen Methode von Knop und Wolff beschäftigt, und da ich fand, dass bei Anwendung chemisch reiner Ammoniakverbindungen stets ein nicht unerheblicher

Theil Stickgas nicht zur Entwicklung kommt, so wurde das gasvolumetrische Verfahren damals verlassen und das titrimetrische durch Zersetzung von Ammoniakverbindungen mit einem gemessenen Volumen bromirter Lauge und durch Zurücktitriren des Ueberschusses mit einer Lösung von arsenigsaurem Natron von bekanntem Gehalt vorgeschlagen.

Nach dieser Zeit hatte ich mich eingehend mit den gasvolumetrischen Kohlensäurebestimmungen beschäftigt, und da es mir gelang, durch Herstellung eines geeigneten Apparates und durch Berücksichtigung der in der Entwicklungsflüssigkeit absorbirten Menge Kohlensäure sehr scharfe Resultate zu erhalten, so hegte ich die Hoffnung, dass mir diess auch bei den Stickstoffbestimmungen gelingen würde.

Meinen Erwartungen wurde durch die Versuche entsprochen. Während die früheren Bearbeiter dieser Methode die Correctionen in Bezug auf Temperatur, Tension des Wasserdampfes, Barometerstand nur theilweise und in Bezug auf die Absorption des Stickgases in der Entwicklungsflüssigkeit gar nicht in Rechnung brachten, wurden bei allen diesen Versuchen alle Umstände, welche das Volumen des entwickelten Gases beeinflussen, berücksichtigt.

Die zu zersetzende Substanz kam in das 14 CC. fassende kleine Gläschen, welches in das Entwicklungsgefäss gestellt wird und bei den Kohlensäurebestimmungen zur Aufnahme der Salzsäure dient, die Lauge kam in das Entwicklungsgefäss selbst. Die unterchlorigsaure Natronlösung war durch Zersetzung von gutem Chlorkalk mit kohlensaurem Natron gewonnen worden. Sie wurde stark alkalisch gemacht und mit 2 bis 3 Gramm Brom pro Liter versetzt. Sie zeigte ein specifisches Gewicht von 1,1. Ihre Zersetzungsfähigkeit wurde durch Titriren mit arsenigsaurem Natron festgestellt. 50 CC. bromirte Lauge entsprachen 200 Milligrammen Stickstoff. Zur Zersetzung wurden immer 50 CC. Lauge verwendet, die zu zersetzende Substanz entweder in 10 CC. Wasser aufgelöst oder mit diesen angerührt, im Fall sie unlöslich war.

Es zeigte sich, dass, wenn man 0,430 Gramm Chlorammonium in 10 CC. Wasser löste und mit 50 CC. bromirter Lauge zersetzte, ein in diese Flüssigkeit getauchtes Thermometer von 19° Celsius auf 27° stieg. Man würde also namentlich bei bedeutenderen Entwickelungen einen grossen Fehler machen, wollte man gleich nach der Entwicklung ablesen und der Berechnung die Temperatur des Kühlwassers oder der Luft zu Grunde legen. Man muss bei einer Entwicklung von 0 bis 25 CC. wenigstens 5 Minuten, bei einer solchen

I. Tabelle für die Gewichte

in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter

Millimeter.

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter.

eines Cubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter.

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	Temperatur nach Celsius.
1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1.19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355	10°
1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11°
1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12°
1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13°
1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1.17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14°
1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15°
1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16°
1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17°
1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18°
1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19°
1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20°
1,11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21°
1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22°
1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241	23°
1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24°
1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter.

II. Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 CC. Entwicklungsflüssigkeit (50 CC. Bromlauge und 10 CC. HO) bei einem spec. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 CC. 200 Mm. N entsprechen bei einer Entwicklung von 1—100 CC. Gas.

Entwickelt .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbirt . .	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53
Entwickelt .	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Absorbirt . .	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03
Entwickelt .	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Absorbirt . .	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53
Entwickelt .	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Absorbirt . .	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
Entwickelt .	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt . .	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

bis 50 CC. schon 10 Minuten und bei einer Entwicklung von 75 bis 100 CC. wenigstens 20 Minuten warten, ehe man abliest. Während dieser Zeit hat aber das aus der Bleischlange getretene Volumen Gas, welches sich jetzt im Gasometerrohr befindet, die Temperatur der äusseren Luft angenommen. Man hat also bei der Berechnung nicht die Temperatur des Kühlwassers, sondern die der Luft zu Grunde zu legen. Das Kühlwasser dient hier nur dazu, dass die durch den chemischen Process erhitzten Gase sich rascher abkühlen, und die Temperatur der in dem Entwickelungsgefäss inclusive Schlange befindlichen Luft vor und nach der Entwicklung dieselbe bleibt, mithin sich auch ihr Volumen nicht ändert.

Um logarithmische Berechnungen bei jedem Versuche zu vermeiden, wurde eine Tabelle (p. 38 u. 39) berechnet, welche angibt, wieviel Milligramme 1 CC. Stickstoff bei den Temperaturen von 10 — 25° C. und bei den Barometerständen von 720—770 Millimeter wiegt.

Ausserdem wurde durch zahlreiche Versuche ermittelt, wieviel CC. Stickgas in 60 CC. Entwicklungsflüssigkeit (50 CC. Lauge und 10 CC. Wasser) absorbirt werden (p. 40). Es ergab sich für jeden mehr entwickelten CC. eine Absorptionszunahme von 0,025 CC. Aus den erhaltenen Zahlen wurde die hier beigegebene Absorptionstabelle berechnet. Es versteht sich von selbst, dass man eigentlich nur dann diese Tabelle zu den Bestimmungen benutzen kann, wenn die bromirte Lauge genau oder doch nahezu dieselbe Stärke und dasselbe specifische Gewicht, wie die von mir angewendete, zeigt. Doch scheinen nach meinen Erfahrungen die Grenzen nicht gerade sehr eng gezogen zu sein.

Um den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, den diess Verfahren bietet, wurden folgende Versuche mit chemisch reinen Substanzen angestellt:

(Wo im Verlauf Hundertel Cubikcentimeter als entwickelt angegeben, rührt diess daher, dass die graduirte Röhre calibrirt worden war und das abgelesene Volumen durch das in der Calibrationstabelle angegebene wirkliche Volumen ersetzt wurde.)

1) 0,3583 Chlorammonium.

Entwickelt	80,33	CC.
Absorbirt	2,04	»
Totalvolumen	82,37	»

Lufttemperatur 19° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.

1 CC. Stickgas = 1,1403 Mgrm.

82,37 × 1,1403 = 93,926 Mgr. hieraus Procente 26,21 N.
Rechnung: 93,849 » » » 26,19 »

2) 0,518 Gr. salpetersaures Ammoniak.

Entwickelt 78,09 CC.
Absorbirt 1,99 »

Totalvolumen 80,08 »

Lufttemperatur 20° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.
1 CC. = 1,13483 Mgr.
80,08 × 1,13483 = 90,87 Mgr., hieraus Procente 17,54 Stickst.
Rechnung: 90,65 » » » 17,50 »

3) 0,2877 Grm. salpetersaures Ammoniak.

Entwickelt 43,58 CC.
Absorbirt 1,12 »

Totalvolumen 44,70 »

Lufttemperatur 20° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.
1 CC. = 1,13483 Mgr.
44,70 × 1,13483 = 50,726 Mgr., hieraus Procente 17,63.
Rechnung: 50,347 » » » 17,50.

4) 0,400 Grm. schwefelsaures Ammoniak.

Entwickelt 75,18 CC.
Absorbirt 1,91 »

Totalvolumen 77,09 »

Lufttemperatur 22° Celsius. Barometerstand 738 Millimeter.
1 CC Stickgas = 1,09921.
77,09 × 1,09921 = 84,838 Mgr., hieraus Procente 21,21.
Rechnung: 84,840 » » » 21,21.

5) 0,6233 salpetersaures Ammoniak.

Entwickelt 92,24 CC.
Absorbirt 2,34 »

Totalvolumen 94,58 »

Lufttemperatur 17° Celsius. Barometerstand 754 Millimeter.
1 CC. = 1,15118 Mgr.
94,58 × 1,15118 = 108,879 Mgr., hieraus Procente 17,49.
Rechnung: 108,902 » » » 17,50.

Da die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung bei grosser Genauigkeit doch nur wenig Zeit in Anspruch nimmt, so benutze ich dieselbe zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Knochenmehl, Su-

perphosphat, Guano, nachdem der Stickstoffgehalt der letzteren durch Glühen mit Natronkalk in Ammoniak umgewandelt worden. Es ist diese Bestimmung bequemer als die mit Platinchlorid und bequemer und genauer, als die Titrirung mit Schwefelsäure, da sehr häufig die durch organische Materien gefärbte Flüssigkeit das exacte Erkennen der Endreaction erschwert und zu dem immer misslichen Tupfverfahren geschritten werden muss.

Ich theile der Vollständigkeit wegen hier einige bei der Analyse von Knochenmehl, Superphosphat und Guano erhaltene Resultate mit. Die nach der Verbrennung mit Natron-Kalk im Varrentrapp-Will'schen Kugel-Apparat erhaltene Flüssigkeit wurde im Wasserbade gerade zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen, in das kleine Gläschen gebracht, mit Wasser bis zu 10 CC. Volumen nachgespült und mit 50 CC. Lauge zersetzt.

1) Knochenmehl 0,500 Grm.

Entwickelt	18,06	CC.
Absorbirt	0,49	»
Totalvolumen	18,55	»

Lufttemperatur 19° C. Barometerstand 746 Millimeter.

1 CC. = 1,12794 Mgr.

18,55 × 1,12794 = 20,92 Mgrm., hieraus Procente 4,18 Stickstoff.

2) Superphosphat 0,500 Grm.

Entwickelt	13,86	CC.
Absorbirt	0,38	»
Totalvolumen	14,24	»

Lufttemperatur 22° Celsius. Barometerstand 740 Millimeter.

1 CC. = 1,10227 Mgr.

14,24 × 1,10227 = 15,696 Mgrm. demnach 3,14 Proc. Stickstoff.

3) Guano 0,400 Grm.

Entwickelt	58,90	CC.
Absorbirt	1,51	»
Totalvolumen	60,41	»

Lufttemperatur 20° C. Barometerstand 734 Mm.

1 CC. = 1,10402 Mgrm.

60,41 × 1,10402 = 66,694 Mgrm., demnach 16,67 Proc.

Da dieser Gehalt an Stickstoff selten im Guano vorkommt und so ein Misstrauen, wenn auch nicht in die Methode, so doch in die

Operation durchaus gerechtfertigt wäre, so ist es mir angenehm, mittheilen zu können, dass Herr Professor Dr. Krocker denselben Guano auf seinen Stickstoffgehalt durch Verbrennen mit Natronkalk und Fällen des Chlorammoniums mit Platinchlorid prüfte. Er erhielt 16,52 Proc. Die Differenz von 0,15 Proc. ist wohl so gering, dass sie lediglich der Schwierigkeit, grössere Partieen Guano ganz gleichmässig zu mischen, zuzuschreiben ist.

Leider sind bis jetzt alle Versuche gescheitert, welche darauf gerichtet waren, den Stickstoffgehalt der Harnsäure und des Guanos direct durch Zersetzen der betreffenden Substanzen mit bromirter Lauge im Apparat ohne vorherige Verbrennung mit Natronkalk zu bestimmen. Es wurden stets zu niedrige Zahlen erhalten.

Da sich Salpetersäure und salpetrige Säure auf verschiedene Weise in Ammoniak umwandeln lassen, so kann man dieselben natürlich, wie auch bereits von Knop und Wolff vorgeschlagen würde, nach derselben Methode bestimmen; so dass es also jetzt möglich wäre, die Analyse der meteorischen Wasser auch auf gasvolumetrischem Wege exact auszuführen.

Was die Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Ackererde anlangt, so scheint mir das Verfahren von Knop und Wolff etwas zu complicirt (Chem. Centralblatt 1860) und vor Allem deshalb unmöglich ganz genau, weil die Ackererde, wie alle porösen Substanzen, eine weit erhöhtere Fähigkeit hat Stickstoff zu absorbiren, als Wasser und die Entwicklungsflüssigkeit, von denen übrigens auch bedeutende Quantitäten bei der Bestimmung gebraucht werden. Die Fähigkeit des Bodens, Stickgas zu absorbiren, dürfte nicht leicht in Rechnung gebracht werden können, da sie, je nach der Beschaffenheit des Bodens, eine wechselnde ist.

Bis jetzt bin ich der Meinung, dass man exactere Resultate erhalten möchte, wenn man sich einen salzsauren Auszug des Bodens bereitet, diesen eindampft auf ein kleines Volumen, gerade neutralisirt und im Apparat zersetzt. Wie das vom Boden absorbirte Kali an heisse Salzsäure abgegeben wird, dürfte diess wohl auch bei dem Ammoniak der Fall sein. Indessen sind darauf bezügliche Versuche bis jetzt noch nicht angestellt.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass ich der Ansicht bin, dass sich die gewichtsanalytische Bestimmung des Stickstoffes in Ammoniaksalzen durch Zersetzung mitttelst bromirter Lauge sehr wohl in einem Fresenius-Will'schen Kohlensäureapparate wird ausführen lassen. Man dürfte auch dann genöthigt sein, die absorbirte Menge zu be-

rücksichtigen und sich der oben mitgetheilten Absorptionstabelle, in Milligrammen umgerechnet, bedienen können.

2) Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure durch Messung des Stickgases, welches sich aus dem durch molybdänsaures Ammoniak erhaltenen Niederschlage entwickelt.

Da, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, die Methode der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung eine grosse Genauigkeit erreicht hat, so lag es nahe, Bestimmungen zu versuchen, welche auf der Zersetzung von Ammoniakverbindungen von constanter Zusammensetzung beruhen. Es sollen hier zunächst einige Versuche mitgetheilt werden, die Phosphorsäure durch Messen des Stickgases, das sich durch Zersetzung des phosphorsauren molybdänsauren Ammoniaks mittelst bromirter Lauge entwickelt, zu bestimmen; ich bemerke jedoch hierzu, dass ich selbst die hier mitgetheilte Versuchsreihe weder an Zahl noch Art für hinlänglich umfassend erachte zur vollständigen Begründung der Methode. Hierzu müssen noch Versuche in grösserer Anzahl, mit kleineren Mengen Phosphorsäure und mit grösseren Beimengungen von Eisen und Thonerde angestellt werden, was ich in kürzester Zeit zu thun beabsichtige. Einstweilen halte ich mich jedoch für berechtigt, Nachstehendes über diesen Gegenstand mitzutheilen und die Aufmerksamkeit darauf zu lenken.

Ueber die Zusammensetzung des phosphorsauren molybdänsauren Ammoniaks sind schon verschiedene Formeln aufgestellt worden. Um die hier angeregte Methode zu ermöglichen, ist es durchaus nicht nöthig, dass der Niederschlag im Ganzen eine constante Zusammensetzung zeigt, wenn nur das Verhältniss des Stickstoffes zur Phosphorsäure immer dasselbe bleibt. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass der Niederschlag auf 1 Atom Phosphorsäure, 3 Atome Ammoniak enthält, auf 42 Gewichtstheile Stickstoff also 71 Gewichtstheile Phosphorsäure. Dieses Verhältniss gilt sowohl für den im frischen Zustande befindlichen Niederschlag, wie für den bei 100° C. getrockneten.

Die Formel Seligsohn's $2(3AmO,PO_5) + 15(HO, 4MoO_3)$ erhält also hierdurch wenigstens in Bezug auf dieses Verhältniss eine Bestätigung. Wenn also auch, wie erfahrungsmässig feststeht, dem Niederschlage sich stets geringe und wechselnde Mengen Molybdänsäure beimengen, so würden diese bei directer Gewichtsbestimmung

von Einfluss sein, bei der gasvolumetrischen, wo es sich nur um das Verhältniss des Stickstoffs zur Phosphorsäure handelt, kämen sie gar nicht in Betracht.

Die Molybdänsäurelösung war nach der bekannten Lipowitz'-schen Vorschrift bereitet worden und wurden immer 75 CC. zur Fällung angewendet.

Zunächst wurde eine etwas grössere Menge des Niederschlages dargestellt, gut ausgewaschen und getrocknet.

1) 0,800 Grm. phosphorsaures molybdänsaures Ammoniak wurden in Ammoniak gelöst; mit Salzsäure das freie Ammoniak theilweise neutralisirt und Magnesialösung zugesetzt.

Gewicht der phosphorsauren Magnesia 0,0415 Grm.
Hieraus berechnen sich 26,56 Mgrm. Phosphorsäure.

2) 0,800 Grm. phosphorsaures molybdänsaures Ammoniak, ebenso behandelt lieferten phosphorsaure Magnesia 0,0410 Grm.

Hieraus berechnen sich 26,24 Mgrm. Phosphorsäure.

3) 0,800 Grm. im gasvolumetrischen Apparat (im kleinen Gläschen mit 10 CC. Wasser angerührt) durch 50 CC. Lauge zersetzt.

Entwickelt 13,56 CC.
Absorbirt 0,37 »

Totalvolumen 13,93 »

Lufttemperatur 18° C. Barometerstand 744.

1 CC. = 1,10839

13,83 × 1,10839 = 15,44 Mgrm. Stickstoff.

4) Derselbe Versuch wiederholt bei 22° C. 754 Mm. Barometerstand lieferte

Entwickelt 13,37 CC.
Absorbirt 0,37 »

Totalvolumen 13,74 »

1 CC. = 1,12369

13,74 × 1,12369 = 15,44 Mgrm. Stickstoff.

Sind in dem Niederschlage Stickstoff und Phosphorsäure in dem Verhältniss von 3 Atomen zu 1 Atom vorhanden, so berechnet sich die Phosphorsäure aus dem Ansatz.

42 : 71 = 15,44 : x = 26,09 Mgrm.

Die Magnesiabestimmung ergab 26,24 Mgrm.

Es wurde ferner eine phosphorsaures Natron enthaltende Flüssigkeit bereitet und ihr Titer mit Magnesiamixtur festgestellt.

Es ergaben sich die Zahlen für 10 CC. Lösung:

0,0416 — 0,0418 — 0,0416 Grm. Phosphorsäure,

im Mittel 0,04166 Grm.

Hierauf wurden 10 CC. phosphorsaurer Natronlösung mit Molybdänlösung bis fast zum Sieden erhitzt, 6 Stunden bei etwa 65° C. und hierauf 12 Stunden kalt stehen gelassen.

Hierauf wurde filtrirt und möglichst wenig Waschwasser gebraucht, indem man bis zum letzten Tropfen ablaufen liess. Als Waschwasser wurde eine verdünnte Salpetersäure, welche auf 50 Volumina Wasser 1 Volumen Salpetersäure von 1,17 sp. G. enthielt, angewendet.

Nachdem auf diese Weise 6 bis 8 Mal ausgewaschen worden, wurde der Niederschlag feucht in den Apparat gebracht und zersetzt.

Entwickelt 21,32 CC.
Absorbirt 0,56 »

Totalvolumen 21,88 »

Lufttemperatur 21° C. Barometerstand 948 Millimeter.

1 CC. = 1,12007 Mgrm.

21,88 CC. = 24,507 Mgrm.

42 : 71 = 24,507 : x. x = 0,041405 Grm. Phosphorsäure.

Die Magnesiabestimmung ergab 0,04166 » »

Es wurden ferner auf dieselbe Weise 10 CC. phosphorsaurer Natronlösung mit Molybdänsäurelösung behandelt. Der Niederschlag wurde bei 100° C. getrocknet und hierauf im Apparate zersetzt:

Entwickelt 21,43 CC.
Absorbirt 0,57 »

Totalvolumen 22,00 »

Lufttemperatur 21° C. Barometerstand 748 Millimeter.

1 CC. = 1,12007 Mgrm.

22,00 × 1,12007 = 24,64 Mgrm. Stickstoff.

42 : 71 = 24,64 : x. x = 0,04164 Grm. Phosphorsäure.

Die Magnesiabestimmung ergab 0,04166 » »

Um zu sehen, welchen Einfluss die Gegenwart von Eisen und Aluminium auf das Resultat ausübt, stellte ich noch folgende Versuche an:

Es wurden 2,45 Grm. Eisen und 1,3 Grm. Aluminium in Salpetersäure gelöst. Da beim Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak ein gelber Niederschlag sich bildete, ohne dass 10 CC. phosphorsaurer Natronlösung zugesetzt worden waren, so wurde die Flüssigkeit 6

Stunden bei circa 65° C. und hierauf 15 Stunden kalt stehen gelassen; hierauf in oben angegebener Weise filtrirt, bei 100° C. getrocknet und zersetzt.

Entwickelt	3,82	CC.
Absorbirt	0,10	»
Totalvolumen	3,92	»

Lufttemperatur 20° C. Barometerstand 751 Millimeter.

1 CC. = 1,13021 Mgrm.

$3,92 \times 1,13021 = 4,4643$ Mgrm. Stickstoff.

Dies entspricht nach dem Ansatz:

$42 : 71 = 4,4643 : x. \quad x = 7,544$ Mgrm. Phosphorsäure.

In dem folgenden Versuche wurden abermals 2,45 Grm. Eisen (von derselben Sorte) und 1,3 Grm. Aluminium in Salpetersäure gelöst, 10 CC. phosphorsaure Natronlösung zugesetzt und mit Molybdänsäurelösung in derselben Weise behandelt, filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und zersetzt.

Entwickelt	25,10	CC.
Absorbirt	0,66	»
Totalvolumen	25,76	»

Lufttemperatur 21° C. Barometerstand 748 Millimeter.

1 CC. = 1,12007 Mgrm.

$25,76 \times 1,12007 = 28,853$ Mgrm. Stickstoff.

$42 : 71 = 28,853 : x. \quad x = 0,0487615$ Grm. Phosphorsäure.

In der durch Auflösen des Eisens und Aluminiums erhaltenen Flüssigkeit waren 0,007544 Grm. Phosphorsäure.

In 10 CC. phosphors. Natronlösung also 0,04122 Grm. Phosphorsäure.
Nach der Magnesiabestimmung 0,04166 » »

Das angewendete Eisen war phosphorhaltig gewesen und durch Einwirkung der Salpetersäure hatte sich Phosphorsäure gebildet. Berechnet man den Phosphorsäuregehalt von 7,544 Mgrm. auf Phosphorprocente des angewendeten Eisens, so ergibt sich ein Gehalt von 0,134 Proc. Phosphor.

Da von Fresenius in dieser Zeitschrift (Jahrgang 1864, Seite 446) nachgewiesen wurde, dass auch bei Gegenwart ganz bedeutender Mengen Eisen und Thonerde die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung bis auf ausserordentlich geringe Mengen vollständig stattfindet, so lässt sich annehmen, dass die gasvolumetrische Methode bei Bodenanalysen anwendbar sein wird, umsomehr, da mit niederfallende Molybdänsäure oder Eisenoxyd keinen Einfluss auf das

Resultat ausüben können. Besondere Sorgfalt wird man aber auf das Auswaschen des Niederschlags zu wenden haben. Dieses darf weder zu unvollständig sein, noch zu lange fortgesetzt werden. Zu unvollständig darf es deshalb nicht sein, weil sonst der Niederschlag noch Ammoniak enthalten kann, welches nicht zu seiner Constitution gehört; zu lange darf es nicht fortgesetzt werden, weil der Niederschlag nicht ganz unlöslich im Waschwasser ist. Ueber die Genauigkeit dieser Bestimmung, namentlich bei sehr kleinen Phosphorsäuremengen, wird eine besondere Versuchsreihe nöthig sein.

---

3) Zum Schluss erlaube ich mir noch, einige allgemeine Bemerkungen über die gasvolumetrische Analyse zu machen.

Wie schon oben bemerkt, war bei allen diesen Versuchen das Gasometerrohr calibrirt; überhaupt wird es für wissenschaftliche Untersuchungen nöthig sein, die graduirte Röhre nicht ohne Weiteres in Gebrauch zu nehmen, sondern ihren wirklichen Cubikinhalt durch Calibration (Bunsen, gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, Seite 31) festzustellen und eine Tabelle anzufertigen, vermittelst deren man den abgelesenen scheinbaren Cubikinhalt in das wirkliche Volumen übertragen kann. Die Anfertigung einer solchen ist allerdings etwas mühsam und zeitraubend, man besitzt aber dann ein Instrument, auf dessen Genauigkeit man sich verlassen kann.

Bis jetzt habe ich mein Augenmerk nur auf solche gasvolumetrische Bestimmungen gerichtet, welche sich rasch ausführen lassen, so dass während dieser Zeit sich weder die Temperatur noch der Barometerstand ändert. Es wird aber möglich sein, mittelst des Apparates auch Gasentwicklungen und Absorptionen vorzunehmen, welche längere Zeit in Anspruch nehmen. Kennt man nämlich das Volumen des Entwicklungsgefässes der Kühlschlange und des Gasometerrohres bis zum 0 Strich, so kann man leicht den Fehler der durch inzwischen eintretende Temperatur- und Barometerstandveränderungen erwachsen würde, beseitigen. Man hat nur nöthig zu berechnen, wie gross dieses Volumen bei dem neuen Druck und der nach dem Vorgang statthabenden Temperatur sein würde und dies von dem Gesammtvolumen abzuziehen. Man erhält dann das Volumen des entwickelten Gases bei der herrschenden Temperatur und dem herrschenden Barometerstand.

Dieses Volumen, welches immer durch die Quecksilbersäule abgesperrt ist, wenn diese bei 0 steht, lässt sich einmal durch directes Ausmessen vor Zusammenstellung des Apparates finden, ausserdem aber auch durch einen einfachen Versuch, allerdings nur dann, wenn die Röhre genau calibrirt worden ist.

Stellt man nämlich genau auf 0 ein, schliesst den Quetschhahn und senkt die Gleichgewichtsröhre einigermaassen tief, so entsteht eine Druckverminderung und in Folge dessen eine Volumenvergrösserung. Da man die Volumenvergrösserung an der graduirten Röhre ablesen, die Druckverminderung, die Differenz der beiden Quecksilberniveaux, aber messen kann, so ist man im Stande aus der Formel:

$\frac{x}{x + v} = \frac{B - \delta}{B}$ das bis zum 0 Strich abgesperrte Volumen zu berechnen, wenn x dieses Volumen, v die Volumenvergrösserung, B den Barometerstand und δ die Differenz der beiden Quecksilberniveaux in Millimetern bezeichnet.

Will man dieses Volumen x ein für alle mal feststellen, so wird es nöthig sein, den Kautschukpfropfen des Entwickelungsgefässes immer gleich tief in dieses zu senken, und da diess nur annäherend möglich ist, so wird es zweckmässig sein, einen solchen Verschluss an dem Entwicklungsgefäss anzubringen, dass das Volumen x immer dasselbe bleibt, was nach Art des Regnault'schen Volumenometers und des Kopp'schen leicht zu erreichen ist, etwa durch Aufschrauben einer mit Talg befetteten Glasplatte, in deren Centrum sich die Gasleitungsröhre befindet.

Um die Differenz der beiden Quecksilberniveaux bequem ablesen zu können, habe ich an meinem Apparate eine Gleichgewichtsröhre angebracht, welche mit einer eingeätzten Milimeterscala versehen ist. Liest man mit einem Fernrohr ab, hat man, um jeden Fehler zu vermeiden, sehr dickwandige Kautschukschläuche zur Verbindung oder hat man sie zweckmässiger ganz vermieden, so ist man im Stande das Volumen bis zum 0 Strich ganz genau zu bestimmen.

Es ist klar, dass wenn man diese geringen Veränderungen getroffen hat, man auch das specifische Gewicht der verschiedenartigsten Substanzen sehr leicht bestimmen kann. Kennt man das Volumen x und bringt man in das Entwickelungsgefäss oder in ein anderes seine Stelle vertretendes eine abgewogene Menge einer Substanz, so kann man durch Einstellen auf 0 bei geöffnetem und durch Senken der Gleichgewichtsröhre bei geschlossenem Quetschhahn und durch Ablesen der Differenzen der Quecksilberniveaux und der Volumenvergrösserung

im Gasometerrohre das neue Volumen x—y finden nach der Formel $\frac{x-y}{x-y+v'} = \frac{B-\delta'}{B}$, wo x dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Formel, y das Volumen der in das Entwickelungsgefäss gebrachten Substanz, v' die jetzige Volumenvergrösserung, B den Barometerstand und δ' die neue Differenz der Quecksilberniveaux bezeichnet.

Da man also das Volumen der in das Entwicklungsgefäss gebrachten Substanz finden kann und ihr Gewicht kennt, so ist ihr specifisches Gewicht bestimmt. Auf diese Weise wurde das specifische Gewicht der Stärke zu 1,530 bestimmt. Kopp fand mittelst seines Volumenometers die Zahl 1,560. In K. F. Kloeden's Tabelle der specifischen Gewichte verschiedener Substanzen, die sich im Handwörterbuch der Chemie und Physik (Berlin, Verlag von Simion 1845) befindet, ist gleichfalls die Zahl 1,530 angegeben. Es ist klar, dass man nicht mit zu geringen Mengen Substanz arbeiten darf, da die Versuchsfehler dann sehr erheblich werden können. Man hat auch Sorge zu tragen, dass der Kautschukschlauch, welcher die Verbindung der beiden Glasröhren herstellt, nicht in Bewegung während des Ablesens ist, was bei der Schwere des Quecksilbers leicht zu erreichen ist. Dass der Apparat luffdicht schliessen muss, ist wohl selbstverständlich. Obgleich diese Erörterungen eigentlich nicht in diesen Aufsatz gehören, so habe ich doch für nöthig erachtet, die Anwendbarkeit des Apparates in dieser Richtung anzudeuten.

Proskau, 11. März 1866.

Ueber den Einfluss, welchen der Harn auf die Modification einiger chemischen Reactionen ausübt *).

Von

Prof. Giovanni Bizio.

1. Wer Gelegenheit gehabt hat Jod in Harnen aufzusuchen, wird sich leicht davon überzeugt haben, mit wie grosser Leichtigkeit

*) Atti dell' I. R Istituto veneto Ser. III. Vol. X. Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

dieser Körper in dieselben übergeht und sich darin entdecken lässt. Nun kam es mir aber unter den zahlreichen chemisch-pathologischen Aufgaben, welche mir von der Direction des hiesigen Bürgerspitals zugewiesen wurden, mehrfach vor, dass ich in Harnen das Vorhandensein von Brom ermitteln sollte, und es begegnete mir dabei oft, dass die Reaction sich nicht oder nur sehr schwach zeigte, und zwar in Fällen, in denen man eine ganz deutliche hätte erwarten sollen; denn die Versuche wurden mit Harnen von Individuen angestellt, welche täglich starke Dosen Bromkalium erhielten. Und wenn sich auch die Reaction zeigte, so geschah diess doch immer nicht gleich bei der ersten Einwirkung des Chlorwassers auf die der Untersuchung unterworfene Flüssigkeit, sondern erst nachdem eine beträchtliche Menge desselben zugesetzt worden war. Chloroform und Schwefelkohlenstoff waren die Mittel, deren ich mich bediente, um das frei gemachte Brom in dem Harne direct nachzuweisen. Diese Thatsachen mussten mich sofort an die wichtigen Untersuchungen erinnern, welche Trousseau, Dumont-Pallier, Corvisart und mehrere Andere über die entfärbende Wirkung der Harne auf Jodamylum, oder, was auf das Nämliche herauskommt, auf ihre Fähigkeit das Jod zu binden angestellt haben, und deren Fortsetzung durch Schönbein uns neuerdings hat erkennen lassen, dass diese Fähigkeit nicht der Harnsäure und ihren Salzen allein, sondern dem Pigmente der Harne gleichfalls zukommt. Zwischen den von mir beobachteten Erscheinungen und der hier angegebenen Thatsache musste sich jedoch nothwendiger Weise eine nahe Beziehung finden; die oben bezeichneten oxydationsfähigen Bestandtheile des Harns, welche bei dem Binden des Jods so kräftig wirken, übten nämlich dieselbe Wirkung auch auf das Brom aus, wie ich mich vermittelst Chloroforms und Schwefelkohlenstoffs, in welchen Brom aufgelöst war, direct überzeugen konnte, denn dieselben wurden bei blossem Schütteln mit Harn entfärbt.

Doch musste ich in diesen Fällen in dem Verhalten des Jods und dem des Broms eine Verschiedenheit anerkennen: dass nämlich das Jod, wenn es so von dem Harne gebunden ist, nach den eigenen Angaben Schönbeins durch Chlor und Brom auf's Neue frei werden kann, während meinen Beobachtungen zufolge Brom sich durch Chlor nicht so leicht frei machen liess. Wenn dasselbe in der That durch die Wirkung des Letzteren auf's Neue frei würde, so hätte in dem von mir angestellten Versuche wohl eine verzögerte Reaction eintreten können, nicht aber hätte dieselbe abgeschwächt werden, oder ganz ausbleiben dürfen.

Und dass der Hergang von der Art ist, dafür habe ich nicht nur den Beweis wiederholter, mit pathologischen Urinen gemachter Versuche, sondern ich verband damit ausserdem noch einen vergleichenden Versuch, der eigens angestellt wurde, um diese Thatsache zu bestätigen. In zwei getrennte Proberöhrchen brachte ich dieselbe Menge Bromkalium; in dem einen wurde sie mit blossem, destillirtem Wasser, in dem andern mit dem gleichen Volumen Harn gelöst. Nachdem ich Schwefelkohlenstoff zugesetzt hatte, unterwarf ich beide Flüssigkeiten der Prüfung mit Chlorwasser. Die rein wässrige Lösung des Brommetalles zeigte, wie diess geschehen musste, bei dem allerersten Tropfen Chlorwasser, den ich zugoss, auf's Entschiedenste die Bromreaction, während die Lösung desselben Salzes im Harne eine beträchtliche Menge Chlor erforderte, ehe der Schwefelkohlenstoff davon schwach gelb gefärbt wurde, und wenn gleich das Zusetzen des Chlors mit aller Sorgfalt geschah, so gelang es doch durchaus nicht, eine Reaction zu erhalten, die auch nur annähernd so entschieden gewesen wäre, wie die derselben Menge Salz, welche in destillirtem Wasser gelöst war.

Wenn also die desoxydirende Kraft der Harnsäure, des Pigmentes u. s. w., von der Art ist, dass sie in den Urinen das freie Jod kann verschwinden machen, so muss doch hinsichtlich des Broms eine modificirte tiefere Wirkung hinzutreten, eine directe Einwirkung des Broms auf einige der in dem Harne enthaltenen organischen Materien, so dass das Chlor es nachher nicht mehr abzuscheiden vermag.

Hiervon glaube ich in folgendem Versuche den Beweis zu haben. Zunächst wollte ich ermitteln, ob irgend eine andere von den hauptsächlichen im Harne vorhandenen Substanzen, ausser den schon oben angeführten, auf das Verschwindenmachen der Halogene, die in demselben frei würden, influire und ich unternahm es, genau die Wirkung zu ermitteln, welche die wichtigste unter denselben, der Harnstoff, dabei ausüben könne. Das Jod war der erste Körper, dessen Untersuchung ich vornahm. Ich löste in einer Proberöhre eine kleine Menge Jodkalium in destillirtem Wasser, in einer zweiten dieselbe Menge Jodkalium in Wasser, in welchem vorher eine gewisse Menge Harnstoff aufgelöst worden war. Als sodann in beiden Lösungen der Versuch auf gewohnte Weise mit Chlorwasser und Chloroform gemacht worden war, so ward letzteres davon schön violett gefärbt, ohne dass das Auge bei dem einen Versuche irgend eine Verschiedenheit in der Stärke der Färbung von der bei dem andern hätte entdecken können.

Das Jod zeigte also unter solchen Verhältnissen keine derartige Wirkung auf den Harnstoff.

Darauf ging ich dazu über, zu sehen, was die Sache bei Brom für einen Erfolg habe, indem ich den beschriebenen Versuch mit Bromkaliumlösungen wiederholte. Die bei der Untersuchung angewandte Menge dieses Salzes, welche ausreichte, um das Chloroform in dem die rein wässrige Lösung des Bromürs enthaltenden Proberöhrchen prächtig orangeroth zu färben, vermochte dagegen dem in dem Proberöhrchen mit Harnstofflösung bloss eine gelbe Färbung zu geben, so vorsichtig auch ein Ueberschuss von Chlor angewandt wurde. Ja, als einige Harnstoffkrystalle in das Proberöhrchen gebracht wurden, dessen Chloroform schon orangeroth gefärbt war, so verschwand beim blossen Schütteln der Flüssigkeit und folglich beim Lösen des Harnstoffes in dem obenaufstehenden Wasser in einem Augenblicke die ganze Stärke der Färbung, von der nur ein schwaches Gelb übrig blieb. Das Jod widersteht auch dieser Probe.

Eine solche Thatsache scheint mir daher an und für sich zu beweisen, dass der Harnstoff, welcher bei der eigenthümlichen Erscheinung der Entfärbung der Jodtinktur durch die Harne nicht merklich einwirkt, dagegen diesen Einfluss auf das Brom ausübt, aber durch eine Art der chemischen Wirkung, die von der weit verschieden ist, durch welche die Harnsäure und das Pigment unter solchen Umständen vermittelst ihrer ungemein grossen Oxydationsfähigkeit wirken. Und es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass ausser dem Harnstoffe irgend ein anderer von den Bestandtheilen des Harns in so besonderer Weise von dem Brom angegriffen werden könne.

Immerhin, wenn auch diese specielle Wirkung auf den vorgenannten Stoff beschränkt wäre, so würde sie allein ausreichen, den Grund der Verschiedenheiten klar nachzuweisen, die sich mir bei derartigen Untersuchungen zeigten, so oft es statt des Jods das Brom war, welches in einem Harne frei wurde.

Mehrere andere organische Materien und unter diesen die Milchsäure und der Traubenzucker, mit denen ich eigens experimentirte, üben auf das Sichtbarwerden des Broms in einer Flüssigkeit gar keinen abändernden Einfluss aus. Das Albumin selbst verzögert es nur, indem sich die Reaction des Chlors auf das Brommetall erst dann zeigt, wenn zuvor die bekannte Verbindung des Chlors mit dem Albumin entstanden ist. Nach deren Bildung findet die Reaction des Broms mit derselben Stärke statt wie in einer rein wässerigen Brom-

kaliumlösung. Dasselbe tritt ein, wenn man, um das Brom frei zu machen, statt Chlor Salpetersäure anwendet. Auch in diesem Falle wird die Reaction durch die Salpetersäure verzögert, welche zuerst auf das Albumin wirkt, aber sie erscheint nachher nicht im mindesten abgeschwächt.

2. Die Versuche, mit denen ich mich hier beschäftigt habe, waren eine Folge der Schwierigkeiten, die mir bei dem Aufsuchen des Broms in Harnen oft entgegentraten. Bei deren Ausführung stellte sich mir jedoch noch eine andere Schwierigkeit in den Weg, und zwar die, dass der Schwefelkohlenstoff und das Chloroform selbst, und zwar das erste mehr als das zweite, wenn man sie mit Harn schüttelt, sich so in ganz kleine Tröpfchen zertheilen, dass sie sich getrennt erhalten auch wenn sie sich auf den Boden der Flüssigkeit setzen, und man daher nicht mehr eine sich absetzende klare Schicht bekommt, sondern eine undurchsichtige Masse, welche die von einer kleinen Menge Brom herrührende schwache Färbung schlecht wahrnehmen lässt. Es ist diess eine der sogenannten Pulverisation des Phosphors analoge Erscheinung, die in den Harnen so vollkommen eintritt, dass sie eines der zu seiner Gewinnung üblichen Verfahren ist. Während sich jedoch der Phosphor auch in einer Lösung von Harnstoff pulverisirt, zertheilen sich die zwei oben angegebenen Flüssigkeiten in derselben nicht. Es möchte sich daraus ergeben, dass die Erscheinung in unserm Falle bloss von der Art von Klebrigkeit herrührt, welche dem Harne selbst die Fähigkeit verleiht beim Schütteln zu schäumen.

Ich spreche nicht weiter von Versuchen, die mit durch vorheriges Abdampfen concentrirten Harnen angestellt wurden, und bei welchen die Schwierigkeiten sich steigerten durch die Färbung selbst, welche die eingeengte Flüssigkeit annimmt.

Nachdem ich jedoch alle diese Umstände in Betracht gezogen hatte, blieb es mir noch übrig, zu ermitteln, ob es einen Weg gäbe, auf dem es, ohne zu langwierigen Trennungsmethoden der verschiedenen Substanzen seine Zuflucht zu nehmen, möglich wäre, den Uebelständen wenigstens theilweise vorzubeugen, von denen eine solche Untersuchung begleitet ist, und also hinlänglich rasch das Vorhandensein von Brom in einem Harne festzustellen, wenn es auch in geringer Menge in demselben vorhanden sein sollte.

In Anbetracht, dass das Uebergehen der Brommetalle in die Harne eine schon ausgemachte Sache ist, könnte vielleicht diess letzte Bemühen als überflüssig erscheinen. Aber es kommt uns nicht zu, dem Kliniker die Grenzen seiner Ermittelungen festzustellen, noch auch

die Wichtigkeit derselben zu beschränken. Schon vor einigen Jahren lieferte uns mein berühmter College Dr. Namias einen Beweis davon durch seine chemischen Versuche über die flüssigen Ausscheidungen von Personen, welche Jodpräparate innerlich gebraucht haben (Memorie dell' I. R. Istituto veneto, Vol. IV. 463), so dass ich es nicht für unnütz hielt, auch diesen Nachweis zu versuchen.

3. Ich erinnerte mich daher an die Wirkung der Osmose oder Dialyse. Es ist wahr, dass die Substanzen des Harns, welche auf die eine oder andere Weise das Erkennbarwerden des Broms verhindern, man kann sagen, ganz und gar, der Reihe der Krystalloide angehören; aber es ist auch wahr, dass das Diffusionsvermögen nicht für jeden Körper gleich ist: der Traubenzucker zum Beispiel besitzt es im Vergleich zum gewöhnlichen Salze in dem Verhältnisse von 26,94 : 58,68. Jedenfalls würden auf diesem Wege diejenigen Stoffe vom Harne abgeschieden werden, welche in nicht geringem Maasse hinderlich wären, namentlich, wenn es sich darum handelte, zu einer Concentration der Flüssigkeit übergehen zu müssen.

Indem ich mich nun an die Ausführung des Versuchs begab, goss ich in den Dialysator eine Quantität Harn, dem ich soviel Bromkalium zugesetzt hatte, dass ich es vermittelst der gewöhnlichen Reaction mit Chlor und Chloroform in demselben direct nicht nachweisen konnte. Das Volumen destillirten Wassers, mit der ich das Gefäss für die Diffusion angefüllt hatte, war zehnmal grösser, als das des Urins. Nach Verlauf einer zehnstündigen dialytischen Wirkung prüfte ich die durch Diffusion erhaltene Flüssigkeit, in welche auch ein Theil des Pigmentes übergeht; aber wegen ihrer übermässigen Verdünnung gelang es mir nicht, das Vorhandensein des Broms zu entdecken. Ich liess sie darauf eindampfen, bis sie hinlänglich concentrirt war, und erhielt bei Wiederholung des Versuchs die deutliche Reaction desselben. Wenn man auf diese Weise verfährt, so wird auch die schon angeführte Unannehmlichkeit beseitigt, dass sich das Chloroform, dem bei solchen Untersuchungen im Vergleiche mit Schwefelkohlenstoff der Vorzug gegeben werden muss, zertheilt, da sich dasselbe hier leicht mit seiner gewöhnlichen Durchsichtigkeit auf dem Boden sammelt.

Der Harnrückstand, welcher in dem Dialysator zurückgeblieben war, ward darauf einer zweiten Dialyse unterworfen und es war mir leicht in der durch Diffusion erhaltenen Flüssigkeit eine neue Menge Brom nachzuweisen; und dasselbe gilt von einem dritten Versuche, dem ich die in dem Dialysator gebliebene Substanz unterwarf.

Als aber die genannten Versuche von mir auf verschiedene Weise wiederholt wurden, und da durch die Einwirkung des Harnstoffs und der anderen diffusionsfähigen Substanzen die Reaction des Broms immer verzögert wurde (sie zeigte sich nämlich nur nach Zusatz einer beträchtlichen Menge Chlor), so kam es mir aus solchen Gründen vor, dass ich einigemal das Brom selbst auf diesem Wege nicht wieder auffand. Wenn ich jedoch in diesen Fällen die durch Diffusion aus der ersten erhaltene Flüssigkeit einer wiederholten Dialyse unterwarf, so trat der Fall nie ein, dass der gesuchte Körper sich der Ermittelung zu entziehen vermochte.

Hier will ich denn auch ohne weitere Abschweifung einen vergleichenden Versuch mittheilen, der dazu dienen wird, den Nutzen zu bestätigen, welchen man bei einer solchen Untersuchung aus der Anwendung der Dialyse ziehen kann. Ich liess mir aus dem Spitale Harn holen von einem Kranken, der mit Bromkalium behandelt wurde. Als der Harn mit Chlorwasser und Chloroform geprüft ward, zeigte er mir kein Merkmal von Brom. Ich brachte sodann 100 CC. davon in den Dialysator und liess sie 18 Stunden lang darin; ich dampfte die Diffusionsflüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, und untersuchte sie auf die gewöhnliche Weise. Ich brauchte viel Chlorwasser, ehe das Brom erkennbar wurde, aber es gelang mir denn doch, das Chloroform kräftig gelb gefärbt zu erhalten.

Anderseits liess ich 500 CC. von dem nämlichen Harne zur Trockne verdampfen, und behandelte den Rückstand davon mit wässrigem Alkohol. Ich verdampfte die alkoholische Lösung und löste deren Rückstand in wenig Wasser. Bei Vornahme der Reaction färbte sich das Chloroform deutlich gelb, aber weit schwächer als im ersten Falle. Von den 100 Kubikcentimeter der Dialyse unterworfenen Harns fand also eine stärkere Reaction statt, als von den in der hier gegebenen Weise behandelten 500 Kubikcentimetern.

Durch diess Alles halte ich denn doch den Nutzen der Dialyse in ihrer Anwendung zur Ermittelung von Brom in Harnen für bewiesen.

Venedig, 1865.

Ueber die quantitative Ermittelung des im Wasser gelösten Stickstoff- und Sauerstoffgases.

Von

Otto Helm.

Behufs Ermittelung der im Wasser aufgelöst enthaltenen atmosphärischen Luft und ihrer Zerlegung in Stickstoff und Sauerstoff waren bis dahin Methoden angegeben, welche entweder unzuverlässig waren oder bei hinreichender Zuverlässigkeit doch eine sehr geübte und sichere Handhabung voraussetzten. Ich habe mich bemüht, diese Procedur thunlichst abzukürzen und auch für weniger Geübte ausführbar zu machen.

Zu diesem Zwecke bediene ich mich eines kleinen Apparates, welcher aus zwei kalibrirten Röhren besteht, die geradlinig an ihrem einen Ende durch eine mit einem Glashahne versehene kurze Röhre verbunden sind. Die eine Röhre hat vom Glashahne bis zur Mündung einen Inhalt von mindestens 30 CC. und ist in Kubikmillimeter eingetheilt; die andere ist mit einem gutschliessenden Pfropfen versehen, fasst circa 10 CC. und ist vom Glashahne ab in 100 gleiche Theile getheilt. Die kleinere Röhre wird vor dem Gebrauche völlig mit abgekochtem (d. i. luftfreiem) Wasser angefüllt und auf beiden Seiten verschlossen. Die grössere wird mit Kalilösung, welche vorher gleichfalls durch Aufkochen von aller atmosphärischen Luft befreit wurde, und ein spec. Gewicht von circa 1,2 besitzt, angefüllt, dann in ein gleichfalls mit Kalilösung angefülltes offenes Gefäss so hineingestülpt, dass der offene Theil unter die Flüssigkeit zu liegen kommt und nicht die geringste Spur Luft in ihr zurück bleibt. In diese angemessen zu befestigende Röhre wird nun die aus dem zu untersuchenden Wasser ausgetriebene Luft hineingeleitet.

Ich will hier bemerken, dass Luftbestimmungen nur aus frischgeschöpftem Wasser erfolgen können; es wird zu diesem Zwecke am besten ein kleiner Ballon von vorher ermitteltem Inhalte (1 Liter) luftdicht mit einer im Winkel herabgebogenen Leitungsröhre verbunden und unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln Ballon und Leitungsröhre völlig mit dem zu untersuchenden Wasser angefüllt. Die Mündung der Röhre selbst wird während des Transportes provisorisch mit einem kleinen Korkstöpsel verschlossen, und der dadurch verloren gehende kleine Theil Wasser kurz vor der Procedur wieder ersetzt.

Die Austreibung der Luft aus dem Wasser geschieht durch Anfangs vorsichtiges Erwärmen, welches später bis zu 5 Minuten lang fortgesetztem Sieden gesteigert wird. Die hierbei gleichzeitig entwickelte Kohlensäure wird durch die im pneumatischen Apparate befindliche Kalilösung gebunden; es ist jedoch zur völligen Absorption derselben nothwendig, das in der Röhre enthaltene Luftquantum noch mit ein wenig Kalilösung zu schütteln. Es geschieht solches am zweckmässigten, indem in die Mündung der Röhre vorsichtig unter der Lauge ein Stückchen Kalihydrat geschoben, dann dieselbe mit dem Daumen verschlossen, und das sich leicht auflösende Kalihydrat mit dem Luftgemisch heftig mehreremale durchgeschüttelt wird. Sodann wird die Mündung der Röhren in ein grösseres mit Wasser angefülltes Gefäss übergeführt, eingetaucht und der Daumen wieder entfernt. Nachdem die Temperatur des Wassers im Gefässe ermittelt, wird der Wasserspiegel des äusseren Gefässes mit dem in der Röhre befindlichen gleichgestellt, und nun die Zahl der Kubikmillimeter abgelesen, die in der Röhre an Luft enthalten sind. Ist die mit Kalilösung gefüllte pneumatische Vorrichtung geräumig genug, so kann die Procedur des Ablesens auch gleich in diesem Gefässe vorgenommen werden. (Sollten weniger als 10 CC. Luft vorhanden sein, so muss zur Vermehrung derselben noch eine zweite Quantität Wasser in Arbeit genommen werden.)

Jetzt wird der die beiden Glasröhren verbindende Hahn geöffnet, und so viel des Luftgemisches in die obere Röhre hineingelassen, als darin Raum ist, welche Procedur durch gelindes Klopfen oder Stossen leicht von Statten geht. Nachdem wieder die Wasserspiegel gleichgestellt, wird der Hahn geschlossen, der Apparat aus dem Wasser gehoben und alsdann die Mündung der jetzt mit der Luftart gefüllten kleineren Röhre in ein mit Quecksilber angefülltes Gefäss gestülpt, der Pfropfen unterhalb des Quecksilbers aus der Röhre entfernt und in die Röhre selbst eine den Sauerstoff entziehende Substanz hineingeschoben. Von den Körpern, welche zu diesem Zwecke empfohlen werden, eignet sich meiner Erfahrung nach, befeuchteter Phosphor am besten, derselbe wird im frischgeschnittenen Zustande und an einem Platinadrathe befestigt in das Röhrchen hineingeschoben. Der Apparat muss nun mehrere Tage an einem Orte, dessen Temperatur über 12° Wärme beträgt, stehen bleiben, während dessen der Phosphor einige Male herausgezogen und mit Wasser befeuchtet wird. Nachdem keine Abnahme des Gasgemenges mehr stattfindet, wird die Temperatur des Quecksilbers der des vorher angewandten Wassers gleichgestellt, die Röhre so

weit aus dem Quecksilberbade herausgezogen, bis der Spiegel in der Röhre mit dem ausser ihr befindlichen gleich hoch steht und dann abgelesen.

Die so ermittelte Zahl drückt genau den Procentgehalt des in der Luft enthaltenen Stickstoffs aus.

Die Quantität der Luft selbst wird durch Vergleich des in Arbeit genommenen Wassers mit dem daraus erhaltenen und zuerst abgelesenen Kubikmaasses berechnet.

Ist Kohlenwasserstoff oder ein anderes durch Kalilösung nicht absorbirbares Gas gleichzeitig in dem zu untersuchenden Wasser enthalten, so muss solches in dem Gasgemenge noch besonders bestimmt werden, wozu Bunsen treffliche Methoden angegeben hat.

Ueber die Bestimmung und Scheidung von Manganoxydul, Eisenoxyd und -Oxydul.

Von

E. Reichardt, Prof. in Jena.

Die Trennung der genannten Körper gehört zwar keineswegs zu den schwierigsten, immer aber zu den erschwerten Manipulationen in der analytischen Chemie und erheischt vor allen Dingen die grösste Aufmerksamkeit und Exactität besonders auch in der Beobachtung der kleinsten Nebenumstände. Die zahlreichen Methoden der Scheidung gibt sehr klar die 5. Auflage der Anleitung zur quantitativen Analyse von Fresenius und findet sich endlich auch eine ziemlich umfangreiche Literatur darüber, welche allerdings durch gegenwärtigen Artikel noch vermehrt wird. Die Absicht in demselben ist, die immer mehr Anwendung findende Scheidung mit essigsaurem Natron zu durchsprechen und einige, wie ich hoffe, zweckentsprechende, die Genauigkeit und Ausführbarkeit erleichternde Zusätze zu geben.

Im Jahrgange 1864 d. Z. Heft 3, S. 329 wird vorzugsweise eine Empfehlung und Erörterung dieser Scheidung von Fe_2O_3 und Al_2O_3 von C. F. Atkinson mitgetheilt, welche, wie ganz treffend bemerkt wird, nichts Neues enthält, da die Art dieser Bestimmung längst bei uns in zahlreichen chemischen Laboratorien eingeführt ist; um so mehr hielt ich es für geboten, nachstehende Notizen zu veröffentlichen.

Mangan.

Die Bestimmungen des Mangan's sind leicht ausführbar, sobald nur Mangan zugegen ist — Fällen durch NaO, CO_2 u. s. w. —, schwieriger ist der gewöhnliche Fall des Vorkommens von Gemischen, deren anderweitige Bestandtheile durch die Fällungsmittel gleichzeitig alterirt werden; man gebraucht dann Schwefelammonium, und tritt auch der Anwendung des letzteren Reagens etwas entgegen, so kommt schliesslich die von Wöhler empfohlene Methode der Ueberführung des MnO in MnO_2 durch unterchlorigsaures Natron in neutraler oder essigsaurer Lösung, oder durch Einleiten von Chlor. Die Vortheile der letzteren Weisen liegen auf der Hand; einmal theilt diesen Uebergang in unlösliches Superoxyd keines der gewöhnlich dem Mangan beigemengten Metalle, wenigstens nicht das Eisen (wohl aber Co und Ni), und ferner verwendet man saure, wenn auch nur essigsaure Lösung, wodurch z. B. eine Fällung der phosphorsauren alkalischen Erden vermieden werden kann. Wöhler lässt hierbei die Mangan haltende Lösung kalt anwenden und nach dem Ablagern des MnO_2, nach oft längerer Zeit erst vollständig, filtriren. Zwei Uebelstände treten hierbei leicht ein, obgleich sie durch Zufall oder Vorsicht vermieden werden können; einmal weiss man nicht, ob sofort genügend unterchlorigsaures Natron zugefügt wurde und dann haftet das Mangansuperoxyd sehr leicht fest an den Gefässwandungen und ist mechanisch nur schwer zu entfernen. Fresenius gibt die Methode des Einleitens von Chlor in die erwärmte essigsaure Lösung und lässt wegen des anhängenden Alkalis das Mangansuperoxyd wieder durch Salzsäure lösen und nochmals fällen.

Die Fällung des Mangans aus essigsaurer Lösung in der Siedehitze oder bei starker Wärme gibt den Niederschlag momentan, jedoch erlaube ich mir, folgende einfache Umstände dabei hervorzuheben.

Ist z. B. eine salzsaure Lösung von Mn und alkalischen Erden, auch phosphorsauren, geboten, so neutralisirt man dieselbe in der Wärme mit Natron oder kohlensaurem Natron*) bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages, löst diesen sofort in möglichst wenig Salzsäure und fügt annähernd entsprechend essigsaures Natron in Krystallen zu, um essigsaure Lösung zu erhalten. Hierbei ist die Menge der zur

*) Ammoniak kann bei Anwendung von unterchlorigsaurem Natron nicht gebraucht werden, weil es sehr rasch zersetzt wird, und wenn auch bei der Siedehitze die Bildung von Chlorstickstoff nicht stattfindet, so hindert doch diese Zersetzung die Oxydation des MnO, eventuell auch des FeO.

Lösung des Niederschlages verwendeten Salzsäure zu beachten, da man bei wenig Salzsäure auch wenig essigsaures Natron braucht und so die Umstände leichter und geeigneter in der Hand behält. Man kann auch Essigsäure als Lösungsmittel gebrauchen, jedoch empfiehlt sich Salzsäure wegen der momentanen und besser erkennbaren Wirkung.

Die essigsaure Lösung erwärmt man nur bis zum Sieden und fügt dann sofort vom Feuer entfernt unter Umrühren unterchlorigsaures Natron zu, so lange, bis nach einigen Augenblicken Lackmuspapier zuerst geröthet, dann gebleicht wird und so das Uebermaass des Oxydationsmittels sich zu erkennen gibt. Prüft man unmittelbar nach dem Zusatze des unterchlorigsauren Natrons, so hat dasselbe noch nicht vollständig auf MnO eingewirkt, in wenigen Augenblicken ist aber die Wirkung beendet und entweder neuer Zusatz nothwendig oder das Uebermaass durch das Bleichen nachweisbar. Sollte hierüber eine Neutralisation der Essigsäure *) eintreten, so muss man sogleich etwas zufügen, um anderweitige Fällungen zu verhindern.

Die Fällung selbst ist in wenigen Minuten oder Augenblicken, je nach der Quantität, vollständig, sobald man nicht zu concentrirte Lösungen wählt und die Erwärmung genügend ist. Durch das Umrühren wird die Bildung des flockigen Niederschlages beschleunigt und begünstigt, zugleich aber auch das Anlagern an der Wandung des Gefässes möglichst verhindert, was bei längerem Kochen ebenfalls eintritt. Der Niederschlag kann nach dem Trocknen sofort geglüht werden, da die weiteren Prüfungen bei diesen Modificationen der Scheidung keinen Alkaligehalt ergaben.

Die Filtration geht bei der noch heissen Flüssigkeit sehr rasch von statten, man wäscht mit heissem Wasser aus, das Filtrat muss sauer reagiren und darf durch unterchlorigsaures Natron nicht mehr gefällt oder bleibend getrübt werden. Im letzteren Falle war zu wenig Fällungsmittel verwendet worden und kann der Fehler durch nochmaliges Erhitzen u. s. w. sogleich aufgehoben werden.

Beispiele.

20 CC. einer salzsauren Lösung von Holzasche wurde fünffach verdünnt und ergaben, nach Entferung des Eisenoxydes und der Thonerde:

I. 0,020 Grm. Mn_3O_4. — II. 0,020 Grm. Mn_3O_4.

*) Das unterchlorigsaure Natron wird stets durch Kochen von Chlorkalk mit NaO, CO_2 bereitet. Ist nur ein geringes Uebermaass des letzteren vorhanden, so ist die Neutralisation kaum bemerkbar.



Eine Lösung von MnO, SO_3 wurde stark verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und ergaben nach obiger Weise:

	I.	II.	
5 CC. Flüssigkeit	0,0130	0,0135	Grm. Mn_3O_4
10 » »	0,0260	0,0255	» »

Nimmt man zu concentrirte oder zu viel Mangan haltende Lösungen, so erschwert man sich ohne Zweck die Scheidung, indem man natürlich weit mehr Fällungsmittel und Säure, mehrfaches Prüfen etc. nöthig hat, was bei der sonstigen grossen Genauigkeit der Methode vermieden werden kann.

Das Filtrat der Scheidung gab auf Platinblech eingedunstet und geglüht nicht die mindeste Reactionen auf Mangan.

Trennung des Eisenoxydes von den alkalischen Erden, auch den phosphorsauren Verbindungen derselben.

Die Umstände bleiben im Ganzen die gleichen, und kann man hier noch einfacher vorangehen. Die betreffende salzsaure Lösung wird in der Wärme mit Ammoniak oder Natron bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages neutralisirt, der letztere mit möglichst wenig Salzsäure wieder gelöst und nur die klare Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Ist dieser Punkt eingetreten, so entfernt man das Feuer und gibt unter Umrühren sogleich die der Salzsäure angemessene, nicht zu bedeutende Menge Krystalle von essigsaurem Natron zu; nach sehr kurzer Zeit scheidet sich der Niederschlag von Eisenoxydhydrat flockig aus und wird sofort von der ganz farblos durchlaufenden Flüssigkeit abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und dann unmittelbar nach dem Trocknen und Glühen als Fe_2O_3 bestimmt. Sollte bei dem Eintragen des essigsauren Natrons und dem Umrühren der Niederschlag von Eisenoxyd nicht erscheinen, so war zu viel Salzsäure zugefügt worden und ein weiterer Zusatz von essigsaurem Natron nöthig, oder geeigneter wird das Uebermaass der Säure vorher durch Ammoniak etwas entfernt.

Diese Trennung des Eisenoxydes ist die schon längst bekannte und geübte, namentlich neuerdings wieder empfohlene, natürlich wird Thonerde gleichzeitig mit niedergeschlagen, oder bei Gegenwart von Phosphorsäure die phosphorsauren Verbindungen. Das früher übliche längere Kochen der essigsauren Flüssigkeit ist aber hier vermieden und erleichtert die Scheidung sehr wesentlich. Durch Kochen wird der entstehende Niederschlag immer weniger flockig, alkalihaltig und die Flüssigkeit filtrirt meistens schlecht ab; bei weiterem Auswaschen

geht auch Niederschlag mit durch das Filter und fängt an sich wieder zu lösen. Ferner entfernt man durch Kochen die freie Essigsäure und es werden dann leicht phosphorsaure alkalische Erden mit niedergerissen, wesshalb man einen besonderen Zusatz von Essigsäure empfahl, die letztere hindert aber — wenn in grosser Menge — die vollständige Fällung des Eisenoxydes. Alle diese Uebelstände werden bei diesem Verfahren vermieden, bei genügend verdünnter Flüssigkeit und vorsichtigem, geringem Zusatz von Salzsäure, dem entsprechend von essigsaurem Natron lässt die Scheidung nichts zu wünschen übrig. Der Niederschlag besitzt jedoch die Eigenschaft, zuerst flockig sich abzuscheiden, bei dem Auswaschen aber ein mehr pulveriges Ansehen anzunehmen. Die mehrfachen Prüfungen desselben, direct nach dem Fällen wieder gelöst und nochmals durch Ammoniak gefällt, ergaben stets gleiche Resultate, so dass diese letztere Operation wegfällt. Sollte eine grössere Menge Niederschlag erhalten worden sein, so würde ich allerdings der Sicherheit wegen, alles Alkali fern zu halten, nochmals lösen und mit Ammoniak fällen.

Trennung von Eisenoxyd und -Oxydul.

Hierbei tritt, um genaueste Bestimmungen zu erhalten, nur eine leicht erklärbare Modification ein, deren Anwendung auch schon bei der Mischung von phosphorsauren alkalischen Erden mit Eisenoxyd zu empfehlen ist.

Es ist bekannt, dass eine möglichst neutrale Lösung von Eisenoxydul und -Oxyd, wie zur Scheidung durch kohlensauren Baryt oder bernsteinsaures Ammoniak u. s. w. verlangt, eine sehr grosse Neigung zu weiterer Oxydation besitzt, so dass man nur in gut geschlossenen Gefässen arbeiten darf. Dieser Uebelstand wird möglichst umgangen und vermieden durch einen sonst unschädlichen, nicht zu geringen Zusatz von Chlorammonium oder Chlornatrium. Die so entstehenden Oxyduldoppelsalze besitzen weit grössere Haltbarkeit, und da in geeigneten Fällen bei fast neutralen Lösungen die Veränderungen schon an der wechselnden Färbung erkannt werden können, sieht man nach dem Zusatz von Chlorammonium oder Chlornatrium sofort die grüne Oxydulfarbe hervortreten und bleiben. Wegen der sonst zu empfehlenden stärkeren Wirkung des Chlorammoniums und der Flüchtigkeit desselben gebraucht man für gewöhnlich dieses.

Die salzsaure Lösung von Eisenoxydul und -Oxyd wird mit ziemlich viel Chlorammonium versetzt, stark verdünnt, heiss mit Ammoniak neutralisirt und der entstehende Niederschlag sogleich mit wenigen

Tropfen Salzsäure wieder gelöst, hierauf bis zum Sieden erhitzt und entfernt vom Feuer unter Umrühren mit essigsaurem Natron, wie früher beschrieben, gefällt, das Eisenoxyd abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit heissem Wasser u. s. w. bestimmt.

Das nunmehr essigsaure Filtrat ist ganz farblos und klar und bleibt selbst nach stundenlangem Stehen unverändert; eine Bildung von Eisenoxyd würde sich sowohl durch Färbung, wie Trübung charakterisiren. Man erhitzt dieses Filtrat zum Sieden, wobei sich sehr bald eine Abscheidung von entstehendem Eisenoxyd zeigt und fügt tropfenweise soviel Salzsäure zu, dass eine bleibende, klare Flüssigkeit entsteht. Durch wenige Stückchen chlorsaures Kali wird oxydirt und ein mit dem Glasstabe entnommener Tropfen zur Prüfung mit Ferridcyankalium verwendet. Sobald sämmtliches Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist, nimmt man vom Feuer und fällt von Neuem mit essigsaurem Natron. Ist nur Eisenoxydul, nunmehr Eisenoxyd, zugegen, oder Substanzen, welche durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium nicht gefällt werden, so kann man natürlich auch durch Ammoniak das Eisenoxyd abscheiden.

Beispiele:

10 Cub. Cent. einer Lösung von Eisenoxydul und Oxyd ergaben:

I. mit	NaCl versetzt	0,0480	Grm. Fe_2O_3	(v. FeO)	und	0,0530	Grm.	Fe_2O_3
II. »	H_4NCl »	0,0480	»	»	»	0,0530	»	»
III. »	» »	0,0470	»	»	»	0,0530	»	»

Scheidung von Eisenoxyd und Manganoxydul oder Eisenoxyd, -Oxydul und Manganoxydul.

Der complicirteste Fall kann als Richtschnur gelten und leicht auf den einfacheren übertragen werden.

Nach den obigen, bei der Fällung des Mangans angegebenen Gründen muss hier der Zusatz von Ammoniak oder Chlorammonium vermieden werden, wesshalb man statt dessen Natron und Chlornatrium gebraucht.

Zu der salzsauren Lösung setzt man ziemlich viel einer Lösung von reinem Chlornatrium, verdünnt stark, erhitzt und neutralisirt mit Natron oder kohlensaurem Natron, bis zum Entstehen eines geringen bleibenden Niederschlages, löst wieder in möglichst wenig Salzsäure auf und fällt das Eisenoxyd mit essigsaurem Natron nach dem Ent-

fernen der Flüssigkeit vom Feuer. Das Filtrat wird, wie eben besprochen, wieder erhitzt und abermals mit möglichst wenig Salzsäure versetzt, bis eine klar bleibende Flüssigkeit entstanden ist, und nun durch Zusatz von chlorsaurem Kali das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd verwandelt. Durch abermaligen Zusatz von essigsaurem Natron zu der vorher bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit fällt nun das frühere FeO als Fe_2O_3 und das Filtrat enthält nur noch Manganoxydul. Man erhitzt das letztere wieder bis zum Kochen und fügt unter Umrühren, entfernt vom Feuer, unterchlorigsaures Natron zu, bis der dunkelbraune Niederschlag von Mangansuperoxyd sich gut abgeschieden hat und die Flüssigkeit noch sauer reagirt aber bleicht.

Beispiele:

5 Cub. Cent. einer Flüssigkeit, welche Fe_2O_3,FeO und MnO enthielt, ergaben:

	I.	II.	III.
Fe_2O_3	0,0305	0,0310	0,0305
Fe_2O_3 vom FeO	0,0240	0,0240	0,0240
Mn_3O_4	0,0145	0,0145	?

Auch bei freier Essigsäure und Zusatz von chlorsaurem Kali oxydirt sich allmählich und zuletzt vollständig das Eisenoxydul, aber der Niederschlag ist pulverig, sehr schlecht auszuwaschen und man hat schon deshalb keinen sicheren Einblick in den Verlauf der Oxydation, weil zuerst die dunkele Farbe vom essigsauren Eisenoxyd entsteht, dann bald Fällung von Fe_2O_3 und so langsam weiter schreitend.

Manganoxydul in essigsaurer Lösung mit chlorsaurem Kali gekocht, gibt keine Abscheidung von MnO_2, die Flüssigkeit bleibt überhaupt klar, würde man die salzsaure Lösung nach dem Zusatze von chlorsaurem Kali erst neutralisiren und dann wieder ansäuern, so entstünde während des kurzen Zeitraumes der Neutralisation oder bei zufälligem Vorwalten von noch so wenig Alkali sogleich MnO_2, wenn auch nur in Spuren. Bei dem hier befolgten Gange, die salzsaure Lösung nach dem Zusatze von chlorsaurem Kali noch zu erhitzen und direct in essigsaure zu verwandeln, tritt überhaupt diese Wirkung nicht ein. War das Eisenoxydul nicht ganz vollständig in Eisenoxyd verwandelt, so wird das Filtrat meistens sehr bald etwas trüb, auch braun, je nach den zufällig waltenden Verhältnissen.

Bei nicht zu starker Concentration der Lösungen und dem Innehalten der wenigen, sehr einfachen Vorsichtsmaassregeln, Vermeidung

des unnöthigen grösseren Ueberschusses an Säure und Fällen der siedend heissen Flüssigkeit nach dem Entfernen vom Feuer mit der genügenden, meist sehr geringen Menge von essigsaurem Natron, erhält man Resultate, wie sie namentlich in so kurzer Zeit nach keiner anderen bekannten Methode besser geboten werden. Die geringsten Spuren von Mangan zeichnen sich charakteristisch nach dem Zusatze von unterchlorigsaurem Natron durch dunkele Färbung aus und bilden sehr bald abfiltrirbare Flocken, das farblose Filtrat enthält keine Spur Mangan mehr. Es versteht sich von selbst, dass bei diesen Methoden alkalische Erden und phosphorsaure Verbindungen derselben zugegen sein können, ohne Gefahr der gleichzeitigen Fällung.

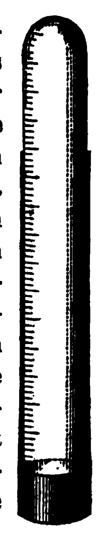
Zur Gasanalyse.

Von

Demselben.

Transportiren von gefüllten Gasmessröhren.

Fig. 1.

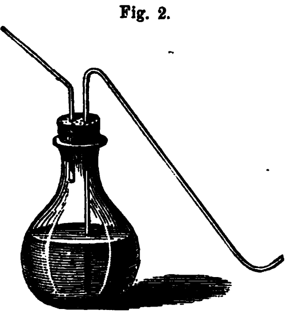


Sehr häufig wird man bei mit Quecksilber gefüllten Röhren veranlasst, dieselben mit oder ohne Gas zu transportiren, in die pneumatische Wanne, oder aus derselben in den Kropfcylinder u. s. w. Das Schliessen mit dem Finger kann öfters nicht ausgeführt werden und eben solche Uebelstände hat der Transport in einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen. Diese Unbequemlichkeiten werden vermieden, wenn man sich ein oder einige eiserne Schälchen verfertigen lässt von circa ½—¾ Zoll Tiefe und geraden Wänden, deren offener Raum wenig breiter ist, als die betreffenden Gasröhren. An diesen Schälchen werden einander gegenüber zwei Streifen sehr dünnes, biegsames Eisenblech circa 2—3 Linien breit und annähernd von der Länge der Gasröhren mit eisernen Stiften angenietet (Fig. 1). So unter Quecksilber getaucht und die Röhre eingestellt lässt sich auch eine sehr grosse mit Quecksilber gefüllte Röhre, z. B. von 3—400 CC. Inhalt mit Leichtigkeit herausheben und transportiren. Die eisernen Bänder hält man mit einer Hand fest an der Röhre, so dass die zweite Hand ganz frei bleibt.

Einführen von Flüssigkeiten.

Man benutzt dazu die umgebogenen Pipetten oder füllt die offene umgekehrte Röhre vorher mit der Flüssigkeit; besonders lästig ist diess mit Kalilauge, wenn etwa der Schluss mit dem Finger geschehen muss, oder grössere Mengen in die Röhre eingeblasen werden sollen. Für letzteren Zweck benutze ich nachstehenden Apparat (Fig. 2.) schon längere Zeit. Hat man die Flüssigkeit in die Flasche gegossen, so bläst man einmal unter Quecksilber etwas von derselben heraus und lässt nun unter Quecksilber stehen bis zur Anwendung. Dann bringt man das Rohr dahin, wo es verwendet werden soll, neigt bis zum Ueberlaufen des regelmässig in der Krümmung der Röhre stehenden Quecksilbers, entfernt so alle Luft und bläst nun beliebig viel Flüssigkeit in die Glasröhre ein. Schliesst man dann die obere Röhre mit dem Finger, so kann man ohne Verlust den Apparat wieder zur Seite stellen.

Fig. 2.



Zur Bestimmung des Broms in organischen Substanzen.

Von

Dr. Richard L. Maly.

Als vor Kurzem in dieser Zeitschrift eine Mittheilung von Kraut über die „Jodbestimmung mit Hülfe von Chlorsilber“ erschien, war ich eben mit der Analyse einer bromhaltigen Substanz beschäftigt, bei der mir diese schöne Methode ausser der Zusammensetzung auch noch die Constitution des Körpers erkennen liess.

Die erwähnte Substanz, die ich später an einem andern Orte beschreiben werde, ist durch Addition von Thiosinamin und einem Molekül Brom (Br_2) entstanden, also nach der Formel $C_4H_8N_2SBr_2$ zusammengesetzt. Bei der Brombestimmung mit glühendem Kalk bekommt man die ganze darin enthaltene Brommenge (57,97 Proc.) Durch Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmungen war schon die Zusammensetzung des Körpers vollständig ermittelt, und nur noch zur Controle und der

Eleganz und Einfachheit der erwähnten Methode Kraut's wegen, suchte ich das Brom noch auf diesem Wege zu bestimmen. Eine gewogene Menge salpetersauren Silbers wurde in Chlorsilber übergeführt, das suspendirte Chlorsilber auf ein Filter gegeben, und zum übrigen die wässerige Lösung des gewogenen Thiosinamindibromürs gebracht. Aus dem Chlorsilber wurde sogleich zum Theil gelbes Bromsilber, das nach ein paar Stunden auf das erwähnte Filter gebracht, und aus dessen Gewicht mit Hülfe der bekannten Menge darin enthaltenen Silbers der Gehalt an Bromsilber berechnet wurde. Das Filtrat liess neu hinzugesetztes Chlorsilber weiss. Zwei übereinstimmende Versuche dieser Art gaben mir nur 28,60 (statt 28,9), das ist die Hälfte des ganzen in dem analysirten Körper enthaltenen Broms, nämlich ein Atom.

Es ist natürlich, dass diese Verschiedenheit in dem Verhalten der beiden zum Thiosinamin addirten Bromatome auf eine verschiedene Bedeutung in deren Stellung schliessen lässt. Das Thiosinamin wird gewöhnlich als ein secundäres Ammoniak betrachtet:

$$\left.\begin{matrix} \text{€S} \\ \text{€}_3\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{matrix}\right\} \text{N}_2,$$

allein mit dieser Auffassung lässt sich die Aufnahme von Br_2 nicht vereinigen, diese genügt nur um ein einfaches Ammoniakmolekül in ein Bromammonium überzuführen. Ich bin deshalb für den Ausdruck:

$$\left.\begin{matrix} \text{€}''\text{S} \\ \overbrace{\text{N}\ (\text{H}_3\text{€}_3\text{H}_5)}^{\prime} \end{matrix}\right\} \text{N}$$

worin $NH_3€_3H_5$ ein einwerthiges Radikal vorstellt. Diese Formel, für die sich auch noch andere Gründe beibringen lassen, wird dann durch Aufnahme von Br_2 zu:

$$\left.\begin{matrix} \text{€ S} \\ \text{NH}_3\text{€}_3\text{H}_5 \\ \text{Br} \end{matrix}\right\} \text{N. Br},$$

und man hat darin ein Bromatom im complexen Ammonium, während das andere die Stelle einnimmt wie das Chlor im Salmiak; das letztere wird also vom Chlorsilber ausgetauscht, das erstere nicht.

Diese Art der Brom- (und Jod-) Bestimmung mag wohl noch in vielen anderen Fällen mit Vortheil anwendbar sein; sie hat für sich die Einfachheit der Ausführung, ferner wenn Brom und Jod in zweierlei Stellungen in der Verbindung sich befinden, möglicher Weise eine getrennte Bestimmung derselben und dadurch Anhaltspunkte über die

Construction der Substanz, endlich, worauf Kraut bereits hingewiesen hat, Erhaltung des vielleicht kostbaren Materials. Ja ich habe sogar im Filtrate von dem abfiltrirten Brom- und Chlorsilber eine neue Substanz gefunden, das Thiosinaminbromochlorür, das ebenso schön und leicht krystallisirt als die Dibromverbindung, und die ich im Verein mit einigen anderen Derivaten des Thiosinamins nächstens beschreiben werde.

Ich will hiermit nichts anderes erreichen, als diese einfache und elegante Art der Kraut'schen Methode der weiteren Beachtung empfehlen.

Graz, am 6. Juni 1866.

Ueber das Filtriren.

Von

v. Prittwitz, Kreisgerichtsrath a. D.

Das Filtriren in ähnlicher Weise, wie es im dritten Jahrgange dieser Zeitschrift S. 325 angegeben, wandte ich schon seit Jahren an. Ich halte es in vielen Fällen für sehr vortheilhaft, weil man sich kleiner Filter für grosse Massen Flüssigkeit bedienen kann, mögen sich diese in Flaschen oder anderen Gefässen befinden, ohne alle weitere Beihülfe durch Aufgiessen u. s. w.

Meine Filter sind runde Blättchen aus Filtrirpapier, die selbst sehr klein sein können, z. B. 3/4 Zoll im Durchmesser oder kleiner.

Fig. 3.

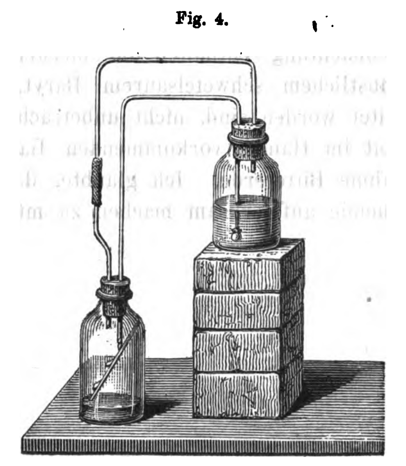
Nachdem sie rund geschnitten, werden sie über eine kleine Kugel umgebogen, wie man sie durch Aufblasen einer an einem Ende verschlossenen und glühend gemachten Glasröhre leicht erhält. Die so umgebogenen Filterchen werden an das betreffende Ende der Heberröhre gebracht, ein Stück festen Zwirnes einmal in sich in eine Schlinge gelegt, diese über das Filterchen geschoben und angezogen. Man befeuchtet alsdann das Papier, zieht die Schlinge wieder etwas an, rückt das Filterchen so, dass zwischen dem Papier und dem Ende der Heberröhre ein Zwischenraum bleibt, was sich durch Gefühl leicht

finden lässt, zieht nun den Faden fest an und schneidet die überschüssigen Enden desselben ab. Es hat dann das Filter die in Fig. 3 abgebildete Form. Diese einfache Befestigungsart ist sicher und verschliesst den Durchgang in die Röhre vollständig ausser durch das Papier. Es ist zweckmässig, das Ende der Heberröhre schief abzuschleifen und abzurunden, weil, wenn das Filterpapier durch Aufstossen der Heberröhre auf den Boden eines Gefässes die Heberröhre verschliesst, das Filtriren verhindert wird, und durch scharfe Kanten das Papier beschädigt werden kann.

Der das Filter tragende Schenkel des Hebers ist selbstverständlich immer der kürzere. Man hängt ihn in die zu filtrirende Flüssigkeit, der längere Schenkel mündet in der zum Auffangen des Filtrates bestimmten Flasche und zwar ist er in der einen Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens derselben luftdicht befestigt. Die andere Bohrung enthält eine dicht unter dem Stopfen endigende, aussen im stumpfen Winkel gebogene kurze Glasröhre. Sobald man an dieser vorsichtig saugt, füllt sich der Heber mit der Flüssigkeit, welche das Filter durchdrungen hat, und die Filtration beginnt. — Soll die Flüssigkeit von einem Niederschlage getrennt werden, der sich in einem Uhrglase oder kleinen Schälchen befindet, so füllt man den Filtrirheber anfangs mit Wasser. Die innere Weite der Heberröhre braucht nur eine geringe zu sein; wählt man sie sehr eng, z. B. von $^1/_2$ Millimeter Lumen, so füllt sich der Heber nicht selten von selbst durch Haarröhrchenwirkung.

Fig. 4 stellt eine Filtration bei Luftabschluss dar. Die innere Röhre ist der Filtrirheber, durch die Theile der äusseren Röhre, welche in der Mitte durch einen Kautschukschlauch verbunden sind, gelangt die Luft aus der unteren Flasche in die obere. Um die Filtration einzuleiten, öffnet man den durch den Kautschukschlauch bewirkten Verschluss, saugt oder bläst die Flüssigkeit in die Heberröhre und verschliesst dann wieder, — oder man verdünnt durch Erwärmen die Luft in der unteren Flasche bei geöffnetem Verschlusse derselben und verschliesst

Fig. 4.



sie sodann, — oder man leitet ein Gas unter genügendem Druck in die obere Flasche, oder man erwärmt sie bei Verschluss der zweiten Röhre. Ist der Hals der unteren Flasche nicht zu kurz, so kann man in der Flasche einen Glasstreifen anbringen, an welchem das Filtrat herabläuft. Der Hals der oberen Flasche sei nicht zu eng, damit man beim Herausheben des Filters die Glaswand nicht oder wenig berührt. Bei erwärmten Flüssigkeiten, aus denen sich beim Erkalten Krystalle absetzen, verstopft sich die Heberröhre durch solche leicht, was zu berücksichtigen ist. — Die bauchige Erweiterung des offenen Endes der Heberröhre, welche in dieser Zeitschrift, Jahrg. 1, S. 432 angegeben ist, halte ich nicht für zweckmässig, weil sich dann das Filterchen von der Heberröhre nicht leicht abziehen oder entfernen lässt, was oft erforderlich wird. Nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit und des Niederschlages kann das Filtriren rasch erfolgen oder auch Tage lang währen.

Magnesiagehalt der käuflichen Barytsalze.

Briefliche Notiz
von

W. Reuling.

Zufolge einer schon vor mehreren Jahren von mir gemachten Beobachtung enthalten die meisten Barytsalze, sofern sie nicht aus künstlichem schwefelsaurem Baryt, sogenanntem Permanentweiss, bereitet worden sind, nicht unbeträchtliche Mengen Bittererde. Die zur Zeit im Handel vorkommenden Barytsalze enthalten wohl ohne Ausnahme Bittererde. Ich glaubte, darauf im Interesse der analytischen Chemie aufmerksam machen zu müssen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Methoden zur Trennung von Kobalt und Nickel.

Von

Fr. Gauhe.

Die quantitative Trennung von Kobalt und Nickel ist stets der Gegenstand zahlreicher und umfassender Untersuchungen gewesen. So führt schon Pfaff *) mehrere Methoden zur Trennung dieser Metalle an und hebt das Verfahren von Phillips, der die Ausfällung des Nickels mit Hülfe von Aetzkali aus der ammoniakalischen Lösung der gemengten Oxyde bewirkt, namentlich hervor. Auch Berzelius **) gibt an, dass man am sichersten dieses Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel anwende, und fügt der Methode mehrere zur Erzielung genauer Resultate erforderliche Vorsichtsmaassregeln zu. In späterer Zeit ermittelte jedoch namentlich H. Rose ***), dass das Verfahren nicht stets so gute Resultate liefere, als man früher allgemein annahm; er fand, dass man bei der Ausführung der Methode nie sicher sein könne, dass das gefällte Nickeloxydul frei, selbst von bedeutenden Mengen von Kobaltoxydul sei. Es haben sich deshalb neuerdings viele Chemiker mit diesem Gegenstand beschäftigt und haben namentlich v. Liebig, H. Rose, Fischer und Gibbs, hauptsächlich auf dem verschiedenen Verhalten fussend, welches Kobalt und Nickel gegenüber der Einwirkung oxydirender Agentien zeigen, neue Methoden zur Trennung der beiden Metalle vorgeschlagen.

Bei der grossen Zahl von Kobalt und Nickelbestimmungen, die bei der Analyse von Nickelerzen und Nickelhüttenproducten im hiesigen chemischen Laboratorium auszuführen waren, ergab sich häufig Gelegenheit zur Prüfung der neueren, zur Trennung dieser beiden Me-

---

*) Dessen Handbuch der analytischen Chemie 2 p. 441 ff.

**) Dessen Lehrbuch der Chemie X. p. 138.

***) Dessen ausführl. Handbuch der analytischen Chemie 1851 II. p. 160 und 161.

talle empfohlenen Methoden, und fielen wiederholt die grossen Differenzen in den Resultaten auf, die bei Anwendung verschiedener Methoden erhalten wurden. Die constantesten und übereinstimmendsten Resultate lieferte stets die Fischer'sche Methode, weshalb sie auch bei gültigen Analysen allein angewandt wurde.

Es war diese auffallende Erscheinung Aufforderung genug, diese Methoden näher zu studiren und führte ich deshalb — der Aufforderung des Herrn Prof. Fresenius entsprechend — eine Reihe von Trennungsversuchen nach den verschiedenen Methoden, mit gewogenen Mengen der chemisch reinen Metalle aus, deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

I. Die Methode von N. W. Fischer. *)

Dieses Verfahren gründet sich bekanntlich auf die Einwirkung einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali auf Kobaltlösungen bei Gegenwart freier Essigsäure. Das Kobalt scheidet sich hierbei, nach längerer Zeit vollständig, in Gestalt der gelben Doppelverbindung des salpetrigsauren Kobaltoxyds mit salpetrigsaurem Kali ab, während alles Nickel, wenigstens bei Abwesenheit alkalischer Erden **), in Lösung bleibt. Stromeyer ***), Genth und Gibbs†), sowie H. Rose††) haben sich später mit diesem Verfahren beschäftigt und verschiedene Modificationen zugefügt.

Auch ich habe gelegentlich einer Arbeit über die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels bestätigt gefunden†††), dass die Ausfällung des Kobalts aus seinen Lösungen mit Hülfe salpetrigsauren Kalis eine vollständige ist, sowie dass die von H. Rose vorgeschlagene Modification des Verfahrens, Wiederlösen der gelben Verbindung in Salzsäure und Fällen der gekochten Lösung mit Kalilauge, die genauesten Resultate liefert.

Es blieb mir daher nur übrig zu untersuchen, ob die Ausfällung des Kobalts bei Gegenwart eines grossen Nickelüberschusses eine

*) Pogg. Annal. 72, 477.

**) Vergl. Erdmann, diese Zeitschrift 3, 161.

***) Annal. der Chem. und Pharm. 96, 218.

†) Ebendaselbst, 104, 309

††) Dessen Handbuch der analyt. Chem. Leipzig 1865, II., p. 128.

†††) Diese Zeitschrift 4, p. 53.

vollständige sei, und ob ferner bei Anwendung von relativ viel Kobalt und wenig Nickel alles Nickel in Lösung bleibe.

Ich stellte deshalb zwei Versuche an:

1) 0,1059 Grm. Kobalt und 0,0108 Grm. Nickel in concentrirter salzsaurer Lösung wurden mit salpetrigsaurem Kali, wie üblich gefällt, der Niederschlag mit einer 10procentigen Lösung von essigsaurem Kali, der man etwas salpetrigsaures Kali zugesetzt hatte, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt und als metallisches Kobalt bestimmt. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Salzsäure gekocht, mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst, mit Ammon, Sckwefelammonium und Essigsäure gefällt, filtrirt, das Schwefelnickel geröstet, in Königswasser gelöst und das Nickel aus dieser Lösung schliesslich mit Kalilauge als Oxydul abgeschieden. Man erhielt:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1059	0,1061
Nickel	0,0108	0,0103.

Diese umständliche Behandlungsweise des Nickelniederschlages ist, wenn man irgend genaue Resultate erhalten will, unbedingt erforderlich, sowohl wegen der Anwesenheit der beträchtlichen Mengen von Alkalisalzen, die ein vollständiges Auswaschen des Nickels fast unmöglich machen, als auch der geringen Mengen von Kieselsäure und Thonerde wegen, die von der Lösung aus den Glasgefässen bei der langwierigen Operation stets aufgenommen werden.

2) 0,1111 Grm. Nickel und 0,0106 Grm. Kobalt wurden wie in 1) behandelt:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,0106	0,0110

Das Nickel wurde in diesem Versuche nicht bestimmt.

Es ist somit aus den obigen Versuchen ersichtlich, dass die Ausfällung des Kobalts auch bei Gegenwart eines grossen Nickelüberschusses vollständig erfolgt, sowie dass ein grosser Kobaltüberschuss die Bestimmung kleiner Nickelmengen in keiner Weise alterirt.

II. v. Liebig's Methode.

In den Annal. der Chem. und Pharm. B. 65, S. 244 veröffentlichte v. Liebig eine neue Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel, darauf beruhend, dass in einer schwach sauren Kobaltlösung, wenn sie mit überschüssigem Cyankalium gekocht wird, alles Kobalt unter

Wasserstoffentwickelung in Kobaltidcyankalium übergeführt wird, während das entstandene Cyannickel-Cyankalium keine Veränderung erleidet. Die Ausscheidung des Nickels aus der so veränderten Lösung wird durch Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd bewirkt, welches auf die Kobaltidcyanverbindung ohne Einwirkung ist. Das Filtrat, welches dann alles Kobalt enthält, wird mit Essigsäure erwärmt und mit Kupfervitriol zersetzt; es scheidet sich alles Kobalt als Kobaltidcyankupfer aus. Der erhaltene Niederschlag wird nach v. Liebig entweder mit Kalilauge gekocht, und aus der restirenden Kupferoxydmenge das Kobalt unter Zugrundelegung der Formel des Kobaltidcyankupfers $Cu_3, Co_2Cy_6 + 7\,HO$ berechnet, oder er wird geglüht, in Salzsäure gelöst, das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt und aus dem Filtrat das Kobalt durch Kochen mit Kalilauge abgeschieden. Wöhler *) empfiehlt das Ausfällen des Kobalts aus der mit Quecksilberoxyd gekochten Lösung durch Neutralisiren mit Salpetersäure und Zusatz einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu bewirken. Den Niederschlag von Kobaltidcyanquecksilber braucht man nur bei Luftzutritt zu glühen, um ihn in schwarzes Kobaltoxyd überzuführen. v. Liebig **) gibt später an, dass man aus der mit Cyankalium gekochten Lösung das Nickel auch durch Einleiten von Chlor unter Zusatz von Aetznatron oder Kalilauge als Hyperoxyd ausfällen könne, das Kobaltidcyankalium erleide dabei keinerlei Veränderung.

Ich wiederholte zunächst den v. Liebig'schen Versuch, indem ich abgewogene Mengen von Cyannickelcyankalium und Kobaltidcyankalium nach der erst angegebenen Methode zu trennen suchte.

Es wurden 0,5352 Grm. Cyannickelcyankalium ($NiCy,KaCy + aq$) entsprechend 0,1218 Grm. Nickel ($Ni = 29,5$), und 0,4902 Grm. Kobaltidcyankalium (Ka_3, Co_2Cy_6) entsprechend 0,0870 Grm. Kobalt ($Co = 29,5$), in etwa 200 CC. Wasser gelöst und das erhitzte Gemisch durch Kochen mit Quecksilberoxyd ***) zersetzt. Der erhaltene Niederschlag lieferte, erst bei Luftzutritt, dann im Wasserstoffstrom geglüht, 0,1242 Grm. Nickel. Das Filtrat wurde nach dem Uebersättigen mit Essigsäure mit überschüssiger Kupfervitriollösung einige Zeit gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Den Niederschlag zersetzte

*) Annal. der Chem. und Pharm. 70, p. 256.

**) Annal. der Chem. und Pharm. 87, p. 128.

***) Das angewandte Quecksilberoxyd hinterliess beim Glühen nicht die geringste Spur irgend eines metallischen Rückstandes.

ich durch Abdampfen mit concentrirter, reiner Schwefelsäure (welche Operation sehr leicht auszuführen ist und eine vollständige Zersetzung des Niederschlags bewirkt) nahm den Rückstand mit Wasser auf, fällte erst das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, und sodann aus dem gekochten Filtrat das Kobaltoxydul durch Kalilauge. Erhalten wurden 0,1714 Grm. im Wasserstoffstrom geglühtes Kupfersulfür, entsprechend 0,0849 Grm. Kobalt, und ferner 0,0839 Grm. aus Kobaltoxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom erhaltenes Kobalt. Es wurden somit:

	Angewandt:	Gefunden:
Nickel	0,1218	0,1242
Kobalt	0,0870	0,0849, aus dem Kupfersulfür berechnet 0,0839, direct gewogen.

Das Resultat war somit das nämliche wie das von v. Liebig angeführte, es wurde eine befriedigende Trennung von Kobalt und Nickel erzielt.

Ich will hier indess gleich bemerken, dass aus den mit Quecksilberoxyd gefällten 0,1242 Grm. Nickel durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit salpetrigsaurem Kali etc. noch 0,0018 Grm. Kobalt abgeschieden und an ihrem Verhalten in der Boraxperle aufs Deutlichste erkannt wurden.

Ferner bemerkte ich, wie auch schon H. Rose beobachtete, dass das von dem Quecksilberoxydniederschlage ablaufende Filtrat sich sofort trübte und beim Erkalten eine geringe Menge eines gelblich weissen Niederschlages absetzte. Dieselbe Erscheinung beobachtete ich bei allen folgenden Versuchen. Liess ich das Filtrat in ein erwärmtes Kochfläschchen laufen, so bildete sich die Trübung erst nach einigem Stehen. H. Rose gibt an, diese Trübung bestehe aus der schwer löslichen Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit Quecksilberoxyd. Ich habe indessen gefunden, dass der Niederschlag ausserdem eine geringe, in der Boraxperle deutlich nachweisbare Menge Kobalt enthält, wie ich denn auch beim Kochen reinen Kobaltidcyankaliums mit Quecksilberoxyd ein Filtrat erhielt, das, wenn auch in geringerem Maasse, nach kurzem Stehen eine weissliche Trübung absetzte.

Es wurden nämlich 0,4 Grm. Kobaltidcyankalium *) in etwa

*) Das angewandte Kobaltidcyankalium bestand aus schönen, kaum gelblich gefärbten Krystallen, zeigte mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt nicht den geringsten Blausäuregeruch, und seine wässerige Lösung färbte sich nach

200 CC. Wasser gelöst und mit Quecksilberoxyd gekocht. Der Niederschlag lieferte, geglüht, in Salzsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt, 0,0008 Grm. Kobalt, deutlich erkennbar an seinem Verhalten in der Boraxperle. Das Filtrat trübte sich nach hurzer Zeit. Die geringe Trübung wurde abfiltrirt, gut mit kaltem Wasser abgewaschen und sammt dem Filterchen in einem Kochfläschchen mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gekocht, filtrirt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der geringe schwärzliche Niederschlag wurde vom Filterchen abgespritzt; er löste sich nicht beim Kochen mit Salpetersäure, wohl aber in Königswasser. Die Königswasserlösung gab mit Zinnchlorür deutliche Calomelabscheidung. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wurde mit Ammon, Schwefelammonium und etwas Essigsäure versetzt und die geringe Menge sich abscheidenden schwärzlichen Schwefels auf einem kleinen Filterchen gesammelt. Das eingeäscherte Filterchen zeigte in der Boraxperle deutliche Kobaltreaction.

Der Versuch wurde mit 0,4 Grm. Kobaltidcyankalium nach Zusatz von 0,6 Grm. Cyankalium wiederholt. Quecksilberoxyd fällte aus der Lösung 0,0010 Grm. Kobalt. Das Filtrat trübte sich beim Stehen etwas stärker als im vorigen Versuch; die Trübung hatte eine gelblichere Farbe.

Es ist somit wohl mehr als wahrscheinlich, dass der beim Quecksilberoxydniederschlag constant beobachtete geringe Kobaltgehalt von einer im Wasser sehr schwer löslichen Kobaltverbindung (wahrscheinlich wohl Kobaltidcyanquecksilber) herrührt, die sich beim Kochen des Kobaltidcyankaliums mit Quecksilberoxyd bildet, sich grösstentheils dem Quecksilberoxyd beigesellt, aber spurenweise in der kochenden Flüssigkeit gelöst bleibt und in Gemeinschaft mit etwa gebildetem Quecksilbercyanid - Quecksilberoxyd die Trübung des Filtrats veranlasst.

Die hierdurch verursachte Differenz in den Resultaten, welche man nach der angegebenen Methode erhält, ist jedoch so gering, dass — wäre sie der einzige Fehler der v. Liebig'schen Methode — man bei ihrer Anwendung wohl durchweg befriedigt sein würde.

Ich stellte daher einen weiteren Trennungsversuch an.

---

dem Kochen mit verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Ammon und einem Tropfen Schwefelammonium nicht im mindesten braun; es enthielt alles Kobalt als Kobaltidcyankalium und keine sonstige durch Quecksilberoxyd zersetzbare Kobaltverbindung.



0,1324 Grm. Kobalt und 0,1524 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung wurden mit Cyankaliumlösung im Ueberschuss versetzt, die Lösung mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt und eine Stunde lang gekocht, dann mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd gefällt. Der Niederschlag wog, erst bei Luftzutritt, dann im Wasserstoffstrom geglüht, 0,1760 Grm. Salpetrigsaures Kali schied daraus noch 0,0210 Grm. Kobalt ab. Das Filtrat wurde nach Wöhler's Vorschrift mit Salpetersäure neutralisirt und mit einer fast neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt; der Niederschlag, der ausser Kobaltidcyanquecksilber alles in der Lösung vorhanden gewesene Chlor als Quecksilberchlorür enthielt, wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es verflüchtigte sich mit den Quecksilberdämpfen indess ein Theil des Kobalts als Chlorkobalt, die Wände des Tiegels mit einem krystallinischen Anflug überziehend. Der Rückstand lieferte, in Salzsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt, nur 0,0762 Grm. Kobalt, statt der 0,1114 Grm., welche hier noch hätten erhalten werden müssen. Es hatten sich somit 0,0352 Grm. mit den Quecksilberdämpfen verflüchtigt.

Der Versuch wurde wiederholt:

0,1324 Grm. Kobalt und 0,1524 Grm. Nickel lieferten, wie im vorigen Versuch behandelt, mit dem Quecksilberoxyd gefälltes Nickel und Kobalt 0,1678 Grm.; Kobalt wurden in diesem Niederschlag 0,0148 Grm. gefunden. Das in der vom Quecksilberoxydniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit enthaltene Kobalt wurde hier nicht bestimmt. Das Resultat der Versuche war somit folgendes:

I. Versuch.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,0762
Nickel	0,1524	0,1760 *)

II. Versuch.

	Angewandt:	Gefunden:
Nickel	0,1524	0,1678 **)

Die Ursache des Misslingens dieser Trennungsversuche lag wohl zuverlässig an der unvollständigen Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium; die noch als Cyankobaltcyankalium

*) Darin wurden 0,0210 Grm. Kobalt gefunden.

**) Darin wurden 0,0148 Grm. Kobalt gefunden.

vorhandene Kobaltmenge wurde offenbar durch Kochen mit Quecksilberoxyd zersetzt und gesellte sich dem Niederschlage bei.

Zur Prüfung, ob eine völlige Umwandlung des Kobalts in Kobaltidcyankalium auf diesem Wege überhaupt erreicht werden könne, wurden 4 mal je 0,1059 Grm. Kobalt in salzsaurer Lösung mit Cyankaliumlösung im Ueberschuss versetzt und mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt; I. wurde 1/2 Stunde, II. wurde eine Stunde, III. wurde 2 Stunden und IV. 4 Stunden lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers gekocht. Nach dem Kochen wurden sämmtliche Lösungen mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd gefällt, und das im Niederschlage vorhandene Kobalt durch Glühen, Lösen des Rückstandes in Salzsäure, Fällen mit salpetrigsaurem Kali und Bestimmen des Kobalts in diesem Niederschlage durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Kalilauge ermittelt.

Folgende Kobaltmengen wurden beim Quecksilberoxyd gefunden:

Bei	I.	0,0059	Grm.
»	II.	0,0161	»
»	III.	0,0084	»
»	IV.	0,0088	»

Es gelang mir somit eine völlige Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium bei keinem einzigen Versuche.

Ich verliess daher diese Methode und wandte mich zu der später von v. Liebig *) vorgeschlagenen Modification, nach welcher man aus der mit überschüssigem Cyankalium gekochten und erkalteten Lösung das Nickel durch Einleiten von Chlor unter Zusatz von Kali- oder Natronlauge als Hyperoxyd fällt.

Zunächst wurden einige Vorversuche angestellt.

1) 0,1 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung wurden mit überschüssigem Cyankalium nach dem Verdünnen 1 1/2 Stunden gekocht und in die erkaltete Lösung Chlor unter Zusatz von Natronlauge eingeleitet; nach kurzer Zeit schied sich eine beträchtliche Menge schwarzen Nickelhyperoxydes aus.

2) 0,1 Grm. Kobalt wurden wie in (1) angegeben, behandelt; die Lösung blieb vollkommen klar.

3) Eine wässerige Lösung von Kobaltidcyankalium lieferte dasselbe Resultat wie Versuch 2.

Ich führte nun nach dieser Methode 3 Trennungsversuche aus:

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. 87, 128

1) 0,1524 Grm. Nickel und 0,1324 Grm. Kobalt in salzsaurer Lösung wurden mit überschüssigem Cyankalium und etwa 200 CC. Wasser $1^1/_2$ Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde etwa eine Stunde lang Chlor unter jeweiligem Zusatz von Natronlauge eingeleitet, so dass die Flüssigkeit schliesslich noch stark alkalisch reagirte. Nach kurzem Stehen wurde filtrirt, erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag getrocknet, im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Man erhielt 0,1640 Grm. Das Metall reagirte jedoch, mit heissem Wasser befeuchtet, sehr stark alkalisch. Es wurde deshalb zunächst mehrmals mit kochendem Wasser gewaschen, wieder im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Es wog jetzt 0,1595 Grm. Man löste es daher nochmals in Salzsäure und fällte die Lösung mit Kalilauge; man erhielt jetzt 0,1536 Grm. Nickel statt der angewandten 0,1524 Grm. Die salzsaure Lösung dieses Niederschlages gab mit salpetrigsaurem Kali zwar deutliche Kobaltreaction; die Menge des sich abscheidenden Niederschlags war indessen zu gering, als dass man eine quantitative Bestimmung desselben hätte ausführen können. Dieselbe geringe Kobaltreaction beobachtete ich auch bei dem in den folgenden Versuchen erhaltenen Nickel.

Die vom Nickelhyperoxyd abfiltrirte Lösung hätte ich jetzt nach dem Kochen mit Salzsäure, Zufügen von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und Ansäuern mit Essigsäure mit Kupfervitriol fällen können; ich zog es jedoch der grossen Menge der in der Lösung vorhandenen Salze wegen vor, die Lösung zunächst zur Zerstörung der chlorsauren und unterchlorigsauren Salze mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne zu verdampfen. Den Rückstand nahm ich mit wenig Wasser auf und verdampfte diese Lösung unter Zusatz überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Platinschale bis nur noch wenig Schwefelsäure entwich, nahm nach dem Erkalten die schön rosenrothe Schmelze mit Wasser auf und fällte die Lösung nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium und Essigsäure. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, geröstet und das darin enthaltene Kobalt durch Lösen in Königswasser und Fällen mit Kalilauge bestimmt. Erhalten wurden 0,1318 Grm. Kobalt statt 0,1324 Grm.

2) 0,1059 Grm. Kobalt und 0,0108 Grm. Nickel wurden wie in (1) behandelt; erhalten wurden 0,1061 Grm. Kobalt und 0,0103 Grm. Nickel.

3) 0,1122 Grm. Nickel und 0,0106 Grm. Kobalt wurden ferner

wie in (1) behandelt; erhalten wurden 0,1125 Grm. Nickel und 0,0103 Grm. Kobalt.

Das Resultat der Versuche war also folgendes:

Versuch I.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,1318
Nickel	0,1524	0,1536

Versuch II.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1059	0,1061
Nickel	0,0108	0,0103

Versuch III.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,0106	0,0103
Nickel	0,1122	0,1125

Das Resultat der Versuche war somit ein durchaus befriedigendes.

Es lag die Vermuthung nahe, dass durch Einleiten von Chlor in eine Cyankobaltcyankaliumlösung diese Verbindung in Kobaltidcyankalium umgewandelt würde, ähnlich wie Ferrocyankalium unter diesen Umständen in Ferridcyankalium übergeht. Es wurden deshalb etwa 0,1 Grm. Kobalt in salzsaurer Lösung nach dem Zufügen von Cyankalium, ohne vorher zu kochen, wie in den vorigen Versuchen mit Chlor behandelt; die Lösung blieb vollkommen klar, gab nach dem Kochen mit Salzsäure auf Zusatz überschüssiger Natronlauge nicht den geringsten Niederschlag, während diese alkalische Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Kupfervitriol eine starke Fällung von Kobaltidcyankupfer abschied.

Es musste somit eine Trennung der beiden Metalle nach dieser letzten Behandlungsweise möglich sein.

0,1524 Grm. Nickel und 0,1324 Grm. Kobalt wurden deshalb mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt und ohne vorheriges Kochen der in den Versuchen 1—3 beschriebenen Behandlungsweise unterworfen. Erhalten wurden 0,1541 Grm. Nickel und 0,1308 Grm. Kobalt.

Es wurden somit:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,1308
Nickel	0,1524	0,1541

Auch auf diesem Wege hatte somit eine vollkommen befriedigende Trennung stattgefunden.

Die Resultate der mit Hülfe der v. Liebig'schen Methode ausgeführten Trennungsversuche lassen sich nun wohl in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Die Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium erfolgt durch Kochen mit überschüssiger Cyankaliumlösung nur unvollständig.

2) Die Trennung des Cyannickelcyankaliums von Kobaltidcyankalium mit Hülfe von Quecksilberoxyd gibt befriedigende Resultate; sie gelingt nahezu vollständig.

3) Die hierauf gegründete v. Liebig'sche Methode ist daher bei der Trennung dieser beiden Verbindungen mit Vortheil anwendbar; nicht aber bei der Trennung anderer Kobalt- und Nickelverbindungen.

4) Die völlige Umwandlung des Cyankobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium gelingt leicht durch Einleiten von Chlor in die alkalische Flüssigkeit.

5) Die auf diesen Process gegründete v. Liebig'sche Methode gibt sehr gute Resultate; die Trennung ist eine so vollständige, dass salpetrigsaures Kali in dem gefällten Nickelhyperoxyd nur unwägbare Spuren von Kobalt anzeigt.

6) Das durch Chlor gefällte Nickelhyperoxyd kann nicht direct geglüht und gewogen werden; es hält eine nicht unbeträchtliche Alkalimenge hartnäckig zurück, die sich durch Auswaschen des im Wasserstoffstrom reducirten Niederschlags nur unvollständig entfernen lässt.

7) Bei der Ausführung dieser letzteren v. Liebig'schen Methode führt man zweckmässig, wie diess auch v. Liebig vorschreibt, den grössten Theil des Cyankobaltcyankaliums durch Kochen mit überschüssiger Cyankaliumlösung in Kobaltidcyankalium über, und bewirkt die Umwandlung der letzten Reste der unzersetzten Cyankaliumverbindung, gleichzeitig mit der Ausfällung des Nickels, durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung.

8) Die Wöhler'sche Modification des v. Liebig'schen Verfahrens lässt sich nur bei Abwesenheit von Chlorverbindungen anwenden, da sonst ein Theil des Kobalts sich mit den Quecksilberverbindungen verflüchtigt.

III. Die Methode von H. Rose *).

H. Rose schlug zur Trennung von Kobalt und Nickel vor, die verdünnte Lösung der beiden Metalle mit Chlor zu sättigen und durch Zusatz überschüssigen kohlensauren Baryts das Kobalt als Hyperoxyd abzuscheiden. Er bemerkt dazu: **) „Man erhält nach dieser Methode sehr genaue Resultate. Nur wenn man das gefällte Kobaltsuperoxyd zu früh filtrirt, eine oder einige Stunden nach der Fällung, erhält man mehr Nickel und weniger Kobaltoxyd, weil das Superoxyd des Kobalts sehr langsam durch kohlensaure Baryterde gefällt wird.“ Er modificirt jedoch später diese Methode und führt in Betreff der zur vollständigen Ausfällung des Kobaltsuperoxyps erforderlichen Zeitdauer an ***): „Man lässt das Ganze einige Stunden, aber nicht länger stehen und filtrirt es;“ auch bemerkt er, dass sich in dem nach dieser Methode erhaltenen Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis noch geringe Kobaltmengen nachweisen liessen:

Bei dieser Lage der Sache hielt ich es für zweckmässig, einen Versuch nach jeder der beiden Vorschriften auszuführen.

1) Die salzsaure Lösung von 0,1134 Grm. Kobalt und 0,1416 Grm. Nickel wurde nach Rose's Angaben mit Wasser verdünnt, mit Chlor gesättigt und sodann reiner, gefällter kohlensaurer Baryt im Ueberschuss zugefügt. Das Kobaltsuperoxyd schied sich unter perpetuirlicher Gasentwickelung als ein feines schwarzes Pulver ab. Nach 18stündigem Stehen wurde filtrirt, der auf dem Filter befindliche Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammon, Schwefelammonium und Essigsäure gefällt, das Schwefelkobalt geröstet, in Königswasser gelöst und die Lösung mit Kalilauge gefällt; ich erhielt 0,1260 Grm. Kobalt und 0,1304 Grm. Nickel. Das Nickel zeigte, in Königswasser gelöst, mit salpetrigsaurem Kali sehr geringe Kobaltreaction.

2) 0,1324 Grm. Kobalt und 0,1524 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung wurden wie in (1) behandelt, mit dem Unterschied, dass man schon nach 4stündigem Stehen filtrirte; man erhielt 0,1146 Grm. Kobalt und 0,1720 Grm. Nickel. Salpetrigsaures Kali schied aus dem in Königswasser gelösten Nickel noch 0,0180 Grm. Kobalt ab.

Die beiden Versuche gaben somit folgendes Resultat:

---

*) Pogg. Annal. 71, 545.

**) Ausführl. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose II. p. 165. Braunschweig 1851.

***) Handbuch d. analyt. Chemie von H. Rose 6. Aufl. II., p. 143.

Versuch I.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1134	0,1260
Nickel	0,1416	0,1304

Versuch II.

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1324	0,1146
Nickel	0,1524	0,1720

Es waren demnach beim ersten Versuch 0,0126 Grm. Nickel mit dem Kobalt niedergefallen, obgleich die völlige Ausfällung des Kobalts noch nicht erfolgt war. Beim zweiten Versuch hatte die Einwirkung des kohlensauren Baryts offenbar nicht lange genug gedauert, es waren noch 0,0180 Grm. Kobalt in Lösung geblieben. Die Schwierigkeit bei der Ausführung dieser Methode besteht daher darin, den richtigen Zeitpunkt zu erkennen, bei dem die möglichst vollständige Trennung vorgegangen ist; wartet man diesen Punkt nicht ab, so ist die Ausfällung des Kobalts unvollständig, überschreitet man ihn, so gesellt sich dem Kobaltsuperoxyd ein Theil des vorhandenen Nickels bei. Da man aber kein genaues Kriterium kennt, welches diesen Zeitpunkt sicher zu treffen gestattet, so hängt die Genauigkeit der erhaltenen Resultate mehr oder weniger vom Zufall ab. Es ist indess nicht unwahrscheinlich, dass man durch fortwährendes Arbeiten mit dieser Methode eine Uebung erlangt, die diesen Punkt mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen ermöglicht.

IV. Die Methode von Gibbs.

Die von Gibbs vorgeschlagene und von H. Rose *) weiter ausgebildete Methode beruht auf der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine neutrale wässrige Lösung der Sulfate von Kobalt und Nickel. Kocht man nämlich diese Lösung mit einem Ueberschuss des Fällungsmittels, so scheidet sich alles Kobalt aus, während das Nickel in Lösung bleibt. Nach der Trennung der beiden Metalle vom überschüssigen Blei werden diese wie üblich bestimmt.

Um die Einwirkung des Bleisuperoxyds auf Kobalt- und Nickellösungen näher kennen zu lernen, stellte ich zunächst einige Vorversuche an.

*) Pogg. Annal. 110, 413.

1) Eine saure schwefelsaure Auflösung von Kobalt- und Nickeloxydul wurde mit überschüssigem Bleihyperoxyd 2 Stunden lang gekocht. Die klare Flüssigkeit war noch stark roth gefärbt.

2) 0,1154 Grm. Kobalt und 0,1416 Grm. Nickel in saurer schwefelsaurer Lösung wurden erst mit Bleihyperoxyd, dann mit Bleioxyd im Ueberschuss versetzt und eine halbe Stunde gekocht; die erhaltene schwach grüne Lösung wurde filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit das Nickel durch Fällen mit Kalilauge bestimmt; man erhielt nur 0,0256 Grm. Nickel statt 0,1416 Grm.

3) Eine neutrale wässrige Lösung der Sulfate von Kobalt und Nickel wurde mit überschüssigem Bleisuperoxyd eine Stunde lang gekocht. Die erhaltene Lösung war stark grün gefärbt.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Flüssigkeit, in der die Trennung vorgenommen werden soll, neutral sein muss, dass man diese neutrale Reaction nicht durch Zusatz von Bleioxyd herstellen darf, sondern aus der Lösung durch Abdampfen die überschüssige Säure zu entfernen hat.

Es wurden daher 0,1134 Grm. Kobalt und 0,1416 Grm. Nickel in salzsaurer Lösung, durch Abdampfen mit überschüssiger Schwefelsäure und vorsichtiges Glühen in neutrale Sulfate verwandelt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung mit überschüssigem Bleihyperoxyd eine Stunde lang gekocht. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurden die geringen Mengen gelösten Blei's, nachdem man etwas mehr Schwefelsäure zugesetzt hatte, durch Schwefelwasserstoff entfernt, und in der vom Blei befreiten Flüssigkeit das Nickel durch Fällen mit Kalilauge bestimmt. Erhalten wurden 0,1365 Grm. Nickel. Das Metall zeigte, in Salzsäure gelöst mit salpetrigsaurem Kali geringe Kobaltreaction. Den Bleihyperoxydniederschlag kochte man nach Rose's Vorschrift mit Salzsäure und Alkohol, filtrirte, fällte mit Schwefelwasserstoff und verfuhr dann wie bei der Bestimmung des Nickels. Man erhielt 0,1203 Grm. Kobalt.

Das Resultat war somit folgendes:

	Angewandt:	Gefunden:
Kobalt	0,1134	0,1203
Nickel	0,1416	0,1365

Diese Methode gestattet daher zwar keine absolute Trennung von Kobalt und Nickel, gibt aber immerhin annähernde Resultate.

Es sei mir schliesslich gestattet, noch einige Bemerkungen über die zweckmässigste Art der Bestimmung und Trennung der beiden Metalle beizufügen.

Zur Isolirung von Kobalt und Nickel aus Erzen und Hüttenproducten verfährt man am geeignetsten nach der vortrefflichen von Fresenius *) angegebenen Methode, und wägt die Metalle zusammen nach der Reduction im Wasserstoffstrom. Hierdurch wird das ganze Verfahren sehr vereinfacht, da man mit vollkommener Genauigkeit eines der beiden Metalle aus der Differenz bestimmen kann. Zu ihrer genauen Trennung kann man jetzt zwei Methoden anwenden, entweder die Fischer'sche oder die modificirte v. Liebig'sche. Es ergänzen sich aber diese beiden Methoden vortrefflich; denn durch salpetrigsaures Kali kann man sehr kleine Mengen Kobalt, durch Einleiten von Chlor in die alkalische Cyankaliumlösung der beiden Metalle aber, sehr kleine Mengen Nickel mit grosser Einfachheit und Genauigkeit bestimmen. Man wird daher am besten, wenn es sich um die Trennung geringer Mengen von Kobalt von relativ beträchtlichen Nickelmengen handelt, stets die Methode von Fischer anwenden, sich des v. Liebig'schen Verfahrens aber immer da bedienen, wo man geringe Mengen Nickel aus der Lösung der beiden Metalle abscheiden will. Welches von beiden Metallen vorwaltet, erkennt man leicht aus der Farbe, welche die Lösung der gemengten Oxyde besitzt.

Chemisches Laboratorium zu Wiesbaden, März 1866.

Ueber das Verhalten von Natronkalk, Kalilauge, Kalihydrat und Kalibimsstein gegen kohlensäurehaltige Luft.

Von

R. Fresenius.

Während man sich früher zur Absorption der Kohlensäure bei der Elementaranalyse organischer Substanzen nur der Kalilauge bediente, sind in neuerer Zeit zum Ersatz derselben oder zur Vervoll-

*) Vergl. Fresenius, Anleitung zur quant. Anal., 5. Aufl., p. 799.

ständigung ihrer Wirkung eine Reihe anderer Absorptionsmittel in Vorschlag und Gebrauch gekommen, so namentlich das gekörnte Kalihydrat zur Füllung des dem Kaliapparat vorzulegenden kleinen Röhrchens, welches seine Wirkung vervollständigen und abgedunstetes Wasser zurückhalten soll, — so Natronkalk, zuerst vorgeschlagen und warm empfohlen von G. J. Mulder *) — so Kalibimsstein, in Vorschlag und Anwendung gebracht von Ullgren **).

Es schien mir nicht ohne Wichtigkeit, diese verschiedenen Absorptionsmittel, von denen wir einen so häufigen und mannigfachen Gebrauch machen, bezüglich der Raschheit und Vollständigkeit ihrer Wirkung genauer kennen zu lernen. Zu dem Ende stellte ich die folgenden vergleichenden Versuche an, wobei ich nicht reine Kohlensäure, sondern ein Gemenge von 1 Vol. derselben mit 2 Vol. atmosphärischer Luft anwandte. Die Umstände, unter welchen die Absorptionsmittel auf die Kohlensäure wirkten, wurden hierdurch denen ähnlicher, unter welchen diese in der Regel bei analytischen Arbeiten dienen sollen; denn bei solchen handelt es sich ja meist auch darum, die Kohlensäure einem Gasgemenge zu entziehen, welches neben der absorbirbaren Kohlensäure einen Ueberschuss unabsorbirbarer Gase enthält.

Das in einem Gasometer enthaltene Gemenge von Luft und Kohlensäure wurde zunächst durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche, dann durch 2 Chlorcalciumröhren geleitet. Das so getrocknete Gas gelangte alsdann in den das Absorptionsmittel enthaltenden Apparat, passirte darauf klares, in einer kleinen Waschflasche enthaltenes Barytwasser und gelangte endlich durch ein Natronkalk enthaltendes Schutzrohr ins Freie.

1. Versuche mit Natronkalk.

Derselbe war gekörnt, von Pulver durch Absieben befreit. Er befand sich in einem U-förmigen Rohre von 1,2 Centimeter lichter Weite; die Länge der Natronkalkschicht betrug 19 Centimeter.

Selbst bei dem schnellsten Strom, der bei gänzlichem Oeffnen des Gasometerhahnes hervorgebracht werden konnte, trübte sich das Baryt-

*) Scheik. Verhandelingen en Onderz. 1859. Deel II., 212; diese Zeitschrift 1, p. 3.

**) Annal. d. Chem. und Pharm. 124, 59; diese Zeitschrift 2, 430.

wasser erst, nachdem 1500 CC. des Gasgemenges den Apparat passirt hatten, und das Natronkalkrohr bis fast an das Ende heiss geworden war. — Bei einem zweiten Versuch wurde das Gasgemenge in langsamem Strome durch die Apparate geleitet. In diesem Falle trat die Trübung des Barytwassers erst ein, nachdem 3 Liter Gas durchgeleitet waren.

2. Versuche mit Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht (wie man sie von jeher bei der Elementaranalyse organischer Substanzen verwandt hat.)

Die Kalilauge befand sich in einem in gewöhnlicher Weise gefüllten Liebig'schen Kaliapparat. — Beim schnellen Durchleiten des Gasgemenges trübte sich das Barytwasser sofort. Bei mässig schnellem Durchleiten ging etwas, aber nur wenig Kohlensäure durch den Kaliapparat. — Bei langsamem Durchleiten, d. h. als der Gasstrom nur etwa in der Geschwindigkeit passirte, welche man ihm bei richtig geleiteten Elementaranalysen organischer Substanzen zu geben pflegt, trübte sich das Barytwasser nicht, und selbst nachdem drei Liter des Gasgemenges durchgeleitet waren, erwies es sich noch als klar.

3. Versuche mit gekörntem Kalihydrat.

Das Kalihydrat war in kleine Stückchen zerschlagen; es befand sich in einer U-förmigen Röhre von 1,2 Centimeter lichter Weite, die Länge der Schicht betrug 25 Centimeter.

Bei schnellem Durchleiten des Gasgemenges trübte sich das Barytwasser sofort. Bei mässig schnellem Durchleiten dagegen blieb es klar; als zwei Liter durchgeleitet waren, erwies es sich noch immer klar, das Kalihydrat war aber feucht geworden und verstopfte das Rohr.

4. Versuche mit Kalibimsstein.

Der Kalibimsstein war nach Ullgren's Vorschrift bereitet worden. Dieselbe besteht darin, dass man Kalihydrat in 3—4 Theilen Wasser auflöst, die Lösung in einem eisernen Gefäss erwärmt und unter fortwährendem Erwärmen (etwas über 100° C.) so viel zu kleinen Körnern gestossenen Bimsstein einrührt, dass das Ganze eine beinahe trockene Masse bildet. Man füllt dieselbe noch heiss in ein Glas mit einge-

schliffenem Stopfen und schüttelt sie darin um, bis sie so weit erkaltet ist, dass die Körner nicht mehr aneinander kleben bleiben. Der Kalibimsstein befand sich in einer U-förmigen Röhre von 1,2 Centimeter Durchmesser; die Länge der Schicht betrug 25 Centimeter.

Selbst bei sehr schnellem Gasstrome trübte sich das Barytwasser erst, nachdem etwa 1000° CC. des Gasgemenges hindurchgeleitet waren und die Röhre bis fast zum Ende heiss geworden war.

Vergleicht man auf Grund dieser Resultate das Verhalten der genannten Körper gegen Kohlensäure, so erkennt man klar, welche Vorzüge und Nachtheile jedes Absorptionsmittel hat, unter welchen Verhältnissen man zweckmässig das eine oder das andere anwenden und in welcher Weise man unter besonderen Verhältnissen zwei derselben combiniren kann. Ich fasse diese Schlüsse kurz in folgenden Sätzen zusammen:

a. Kalilauge hat den Vorzug leichtester Herstellung. Sie nimmt sehr viel Kohlensäure auf, kann solche aber einem Gasgemenge nur bei langsamem Gasstrome vollständig entziehen.

b. Natronkalk entzieht einem Gasgemenge auch bei sehr raschem Strome die Kohlensäure vollständig und ist daher ein treffliches Absorptionsmittel. Handelt es sich um die Aufsaugung mässiger Kohlensäuremengen, so genügt es dem Zwecke allein, soll dagegen sehr viel Kohlensäure absorbirt werden, so wendet man es zweckmässig in Verbindung mit der leicht zu beschaffenden Kalilauge an, und zwar in der Art, dass das Gasgemenge erst letztere, dann das Natronkalkrohr passirt.

c. Kalibimsstein theilt mit dem Natronkalk den Vorzug, dass er auch bei raschem Strome die Kohlensäure vollständig aufnimmt, und kann daher wie dieser allein oder in Verbindung mit Kalilauge angewandt werden. Er steht aber dem Natronkalk darin nach, dass er bei gleichem Volumen weniger Kohlensäure aufsaugt als dieser. Bei dem Natronkalk verdient ferner hervorgehoben zu werden, dass er seiner vollkommen trocknen Beschaffenheit halber leicht und gut aufbewahrt werden kann, während auf der andern Seite die leichte und schnelle Darstellung des Kalibimssteins nicht selten willkommen sein wird. Da bei rascher Absorption Erhitzung eintritt, so muss bei Kalibimssteinröhren ebenso wie bei den Natronkalkröhren, wenn es sich um Wägung der aufgenommenen Kohlensäure handelt, durch eine Chlorcalciumschicht das abdunstende Wasser im Rohre zurückgehalten werden.

d. Gekörntes Kalihydrat hält bei raschem Gasstrom die Kohlensäure nicht vollständig zurück und steht daher in dieser Hinsicht dem Natronkalk und Kalibimsstein effectiv nach. Bei langsamerem Kohlensäurestrom lässt es zwar den Zweck erreichen und nimmt auch viel Kohlensäure auf, der Umstand aber, dass es dabei feucht wird und die Röhren unter Umständen verstopft, macht es weniger empfehlenswerth.

Ueber die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Alkaloide.

Briefliche Mittheilung

von

Alph. Cossa,

Prof. der Chemie an der landwirthsch. Lehranstalt zu Pavia.

O. Rèveil hat der Academie der Wissenschaften in Paris eine Untersuchung mitgetheilt über die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Substanzen.*) Unter den Schlüssen, zu welchen der Verf. gelangt, findet sich auch der folgende:

„Die Alkaloide kann man aus dem Dialysat mit einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium fällen, und war die Flüssigkeit farblos, so kann der entstandene Niederschlag direct zur Prüfung der darin enthaltenen Alkaloide benutzt werden.“

Ich halte mich für berechtigt, darauf aufmerksam zu machen, dass ich schon im Juli 1863 in der Gazzetta medica di Lombardia, und zwar in dem auf gerichtliche Medicin bezüglichen Supplement eine in Gemeinschaft mit Dr. Carpené ausgeführte Arbeit über einige charakteristische Reactionen der giftigen Alkaloide veröffentlicht habe, in welcher ich auf Grund von Versuchen nachwies, dass das Jodkalium-Quecksilberjodid ein sehr empfindliches Reagens für Alkaloide ist und sich nicht allein eignet, um die Gegenwart giftiger Alkaloide in verdächtigen Substanzen nachzuweisen, nachdem man zuvor die Colloidsubstanzen nach Graham's Methode durch Dialyse entfernt hat, — sondern auch nützliche Dienste leistet, um die Natur des

---

*) Compt. rend. LX., p. 453, diese Zeitschr. 4, 266.

Alkaloids zu erkennen, indem sich die verschiedenen Niederschläge durch ihre Farbe, ihre Krystallisation und ihr Verhalten zu Lösungsmitteln von einander unterscheiden.

Ich gebe mich darum der Hoffnung hin, dass mir in Betreff dieses Gegenstandes die Priorität zugestanden werden wird. *)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

A. Forster.

Neue Methode zur quantitativen Analyse verschiedener Legirungen von Renault **). Werden zwei Voltaische Säulen an ihren ungleichnamigen Polen miteinander verbunden, so hat der galvanische Strom an allen Punkten der Kette gleiche Stärke, und die Menge der Elektricität, welche durch die Auflösung eines Metalles geliefert wird, ist bedingt durch die Menge des elektronegativen Elementes, die sich in der Säule mit dem Metalle verbindet. Kennt man nun die chemische Formel der Verbindung, welche sich bei der Elektrolyse der mit dem Metalle in Berührung befindlichen Flüssigkeit gebildet hat (es ist die Kenntniss der Formel nöthig, da 1 Aequivalent Metalloid sich mit 1 oder 2 Aequivalenten Metall zu verbinden, und dieselbe Elektricitätsmenge zu liefern im Stande ist), so kann man aus der Menge des gelösten Metalles die Menge der entwickelten Elektricität oder umgekehrt aus der

*) Ich glaube hierzu bemerken zu müssen, dass dieses Zugeständniss sich nur auf die Anwendung des Kaliumquecksilberjodids auf bei gerichtlichen Untersuchungen erhaltene Dialysate beziehen kann, denn der Gebrauch des genannten Reagens zur Auffindung und Charakteristik der Alkaloide rührt von v. Planta her. Die Einwirkung desselben ist später auch von de Vrij und Delffs studirt worden. R. F.

**) Compt. rend. T. 60, p. 489.

erzeugten Elektricitätsmenge die Quantität des in Auflösung gegangenen Metalles berechnen.

Auf diese Voraussetzungen hat der Verf. eine neue Methode quantitativer Analyse von Legirungen gegründet, welche Interesse genug besitzt, um im Folgenden kurz beschrieben zu werden.

Renault taucht einen gut amalgamirten und von anhängendem Quecksilber sorgfältig gereinigten, massiven Zinkcylinder mit Hülfe einer beweglichen Platinklemme mehr oder weniger in die im porösen Thongefässe eines kleinen Grove'schen Elementes befindliche Salzlösung; das Thongefäss steht in einer mit 2 Vol. Wasser verdünnten Salzsäure, und als positiver Pol dient ein in der Säure stehender Platincylinder. Es sei beispielsweise eine Silbermünze, also eine Silberkupferlegirung, zu analysiren. Zu diesem Zwecke füllt man das Thongefäss eines zweiten Grove'schen Elementes mit Salpetersäure von 40° Baumé, welche mit ihrem fünffachen Volumen Wasser verdünnt worden und zur Auflösung der Legirung bestimmt ist. Das Thongefäss stellt man in reine Salpetersäure und in diese taucht ein Platinblech ein. Die Legirung bildet so den negativen Pol dieses Elementes, welches mit dem vorhin beschriebenen ersten Elemente an den ungleichnamigen Polen verbunden wird.

Durch Versuche hat sich der Verf. überzeugt, dass die durch die Legirung entwickelte Elektricitätsmenge der durch die Auflösung des Zinks in derselben Zeit erzeugten gleich ist. Da im ersten Elemente salpetersaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd, Salze, welche auf 1 Aeq. aufgelösten Metalls 1 Aeq. Elektricität liefern, sich bilden, so erhält man die Gleichung

$$y = \frac{p^1 . 0{,}030534 - p . 0{,}00925}{0{,}0221}$$

hierin bedeutet

p^1 die Gewichtsmenge des Zinks,

p das Gewicht der der Analyse unterworfenen Legirung,

0,030534, — 0,00925 und 0,03146 sind die Mengen der durch die Auflösung von 0,001 *) Grm. Zink, Silber und Kupfer gelieferten Elektricität,

y die Gewichtsmenge des in der Legirung enthaltenen Kupfers.

Es seien nun bei drei Versuchen die folgenden Zahlen erhalten worden:

---

*) Die Zahl 8,001, welche das Original enthält und die in viele Auszüge übergegangen ist, beruht offenbar auf einem Druckfehler.

I.

Menge des aufgelösten Zinks.	Menge der angewandten Legirung.
0,945 Grm.	2,233 Grm.
0,286 »	0,674 »
0,423 »	0,998 »

Führen wir diese Werthe in die obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$y = \frac{(0,945 \;.\; 0,030534) \;.\; (2,233 \;.\; 0,00925)}{0,0221}$$

$$y = \frac{0,028854630 - 0,02065525}{0,0221}$$

$$y = \frac{0,00819938}{0,0221} = 0,3710$$

In 2,233 Grm. angewandter Legirung sind also 0,3710 Grm. Kupfer oder in 1000 Theilen Legirung 166,1 Theil Kupfer, was einem Feingehalte von 833,9 entspricht. Rechnet man die beiden andern Versuche aus, so findet man einen Feingehalt von 833,0 und 833,6.

II.

Menge des aufgelösten Zinks.	Menge der angewandten Legirung.
0,339 Grm.	0,900 Grm.
0,278 »	0,741 »
0,222 »	0,590 »

Feingehalt = 898, — 900, — 899.

Man sieht, dass die so erhaltenen Resultate genügend sind; einen besondern Werth hat die Methode dadurch, dass für jedes Metall nur zwei Wägungen erforderlich sind, und die Ausführung der ganzen Analyse nur einen Zeitaufwand von wenigen Minuten bedingt. Die gesammelten Flüssigkeiten, welche die Metalle in Auflösung enthalten, können überdiess leicht gesammelt und nach den üblichen Methoden weiter untersucht werden.

Befestigt man Metalle an den negativen Pol eines galvanischen Elementes, so lösen sich dieselben mit Leichtigkeit in Flüssigkeiten, welche sonst keine Wirkung auf sie zeigen, so kann man zur Lösung von Gold, Salzsäure und viele Chloride als Lösungsmittel verwenden, wenn auch von letzteren nicht alle ein günstiges Resultat liefern.

Es soll nun noch die Analyse eines Messings angeführt werden, welche nach dieser Methode ausgeführt wurde. Zur Lösung des Messings wurde in der Thonzelle (einem Pfeifenkopfe) ein Gemisch von

schwefelsaurem Ammoniak und Aetzammoniak angewendet, während sich ausserhalb der Zelle Salpetersäure befand. In diesem Falle bildet sich ein Kupferoxydulsalz und es liefert daher das Kupfer auf 1 Aeq. aufgelöstes Metall nur $^1/_2$ Aeq. Elektricität. Die für diesen Fall anzuwendende Formel ist daher

$$x = \frac{(p-p^1)\ 0{,}030534}{0{,}014804}$$

worin

p die Gewichtsmenge der aufgelösten Legirung,
p^1 diejenige des in Lösung gegangenen Zinks,
0,030534 die Quantität der durch 0,001 Grm. Zink, und
0,01573 die Menge der durch 0,001 Grm. Kupfer gelieferten Elektricität

bedeutet.

Aufgelöstes Messing.	Aufgelöstes Zink.
0,403 Grm.	0,280 Grm.

Hieraus berechnet sich 63,5 Proc. Kupfer und 36,5 Proc. Zink als Zusammensetzung des analysirten Messings.

Bei der Analyse einer Aluminiumbronze benutzte R. als Lösungsmittel Salzsäure von 20° Baumé, welche mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, und in welcher salpetersaures Kali aufgelöst worden war. Das salpetersaure Kali bewirkte, dass sich das gebildete Kupferchlorür (Cu_2Cl) in Flocken abschied, so dass die Oberfläche des Metalles nach dem Abtrocknen ganz blank erschien.

Aluminiumbronze.	Aufgelöstes Zink.
0,724 Grm.	0,596 Grm.

woraus sich 899,2 Theile Kupfer in 1000 Theilen der Bronze berechnen.

Der Verfasser stellt die Veröffentlichung mehrerer mit Kupferzinn- und Zinnantimonlegirungen erhaltener Resultate in nahe Aussicht.

Ueber quantitative Analysen in Wasser und Säuren unlöslicher Substanzen von Bloxam*). Bekanntlich werden in Säuren unlösliche Substanzen zum Behufe der Analyse durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen; diese Methode hat gewisse Nachtheile: so muss man sich immer erst überzeugen, dass die auf-

*) Chem. News 1865. Nr. 303.

zuschliessende Substanz keine leicht schmelzbaren Metalle enthält, da man sonst die Platintiegel zerstören würde, — die Anwendung von Porzellantiegeln bedingt ein Glühen auf dem Gasgebläse, und ausserdem wird in vielen Fällen die Glasur derselben angegriffen und Kieselsäure sowie Thonerde aufgenommen. Bloxam umgeht diese Uebelstände, indem er in der Masse selbst die zum Schmelzen nöthige Temperatur erzeugt. Diess wird erreicht durch Mischen der Substanz mit Holzkohle und Salpeter in richtigem Verhältnisse, da die so gebildete Mischung mit einem Schwefelholz entzündet, eine vollständige Schmelzung in wenigen Secunden erreichen lässt. Es kann die Schmelzung in einem dünnen, jedoch gleichdicken Porcellanschälchen vorgenommen werden, ohne dass die Glasur desselben angegriffen wird; auch kann man sich mit Vortheil eines blanken eisernen Schälchens bedienen. Am zweckmässigsten ist die Holzkohle der Pulvermühlen, weil diese sehr wenig Asche zurücklässt. Als sicherste Deflagrationsmischung empfiehlt der Verf. ein Gemenge aus einem Theil Kohle und sechs Theilen Salpeter, welche man sich beim Gebrauch ex tempore bereitet. Die erzielte Schmelze zeichnet sich durch Porosität und Leichtlöslichkeit vor der gewöhnlichen aus. Um rasch zu arbeiten, nimmt B. z. B. 5 Gran Substanz, 10 Gran kohlensaures Natron und 70 Gran Deflagrationsmischung. Das Ganze wird in ein blankes eisernes Gefäss gebracht, entzündet und liefert in 3 Secunden eine vollkommene, leicht ablösbare Schmelze, aus welcher kochendes Wasser in 2—3 Minuten alles Lösliche auszieht. Der in Wasser unlösliche Rückstand, welcher meist noch eine geringe Menge unverbrannter Kohle (nach dem Auswaschen durch Glühen zu zerstören) und zuweilen auch noch etwas in Säuren unlösliche unzersetzte Substanz enthält, wird wie gewöhnlich untersucht. Der Verfasser erklärt, dass die einzige diesem Deflagrationsmittel widerstehende Substanz Chromeisenerz sei. Quarzsand, welcher zweimal mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden musste, um vollkommen gelöst zu werden, kann durch einmalige Behandlung mit Kohle und Salpeter vollständig zersetzt werden; Pfeifenerde schmilzt vollständig; Flussspath wird gänzlich zersetzt, ebenso Schwerspath (für die Darstellung löslicher Barytsalze von Wichtigkeit!), Flintglas wird so vollkommen zersetzt, dass sich metallisches Blei in Kügelchen absetzt. Feldspath wurde nicht so heftig angegriffen, doch liessen sich reichliche Mengen Kieselsäure und Thonerde in der salzsauren Lösung nachweisen; Zinnstein wird nach dieser Methode löslicher; Chlorsilber wird vollständig zersetzt, ebenso Bleisulfate unter Abscheidung von viel metallischem Blei.

Handelt es sich nicht um den Nachweis von schwefelsauren Salzen, so ersetzt man mit bestem Erfolg die genannte Mischung mit Salpeter und Schiesspulver. Ein Gemenge von 1 Theil unlöslicher Substanz mit 4 Theilen kohlensaurem Natron und 10 Theilen fein gepulvertem Schiesspulver wirkt sehr energisch.

Abgeändertes Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeiten von John Newlands *). Man giesst eine beliebige Quantität der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, in ein kleines, leichtes Glasfläschchen mit eingeriebenem Glasstopfen, ohne jedoch dasselbe ganz anzufüllen. Nachdem man das Fläschchen sammt Inhalt gewogen hat, entnimmt man aus demselben, mit Hülfe einer kleinen Pipette, ein bestimmtes Volum und wägt wieder. Man findet so das absolute Gewicht des die Pipette füllenden Volums der Flüssigkeit. Andererseits wiederholt man diesen Versuch mit reinem destillirtem Wasser und findet dabei das absolute Gewicht des gleichen Volums Wasser. Man hat jetzt nur nöthig, das Gewicht der Flüssigkeit durch das Gewicht des gleichen Volums Wasser zu dividiren, um das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu erhalten.

Um mittelst dieses, im Princip untadelhaften, Verfahrens genaue Resultate zu erzielen, ist es nothwendig, einige kleine Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, die in Folgendem kurz angeführt werden sollen.

1. Die im Handel vorkommenden Pipetten sind nicht geeignet, und bereitet man sich eine brauchbare einfach aus einem Stück Glasröhre, welche man nicht zu eng wählt, damit der Inhalt der anzufertigenden Pipette doch mindestens 50 Gran wiege. Das untere Ende derselben zieht man zu einer feinen Röhre aus und macht auch den oberen Theil so eng als möglich, um genauer sehen zu können, wenn die Marke erreicht ist. Die Marke kann man durch Aufschmelzen eines Stückchen gefärbten Glases herstellen.

2. Beim Füllen der Pipette sei man besorgt, die Flüssigkeit nicht weit über die Marke hinauf zu saugen, da sonst beim Herablassen derselben eine geringe Menge durch Adhäsion an der Innenseite der Glasröhre hängen bleiben und folglich das Gewicht des Pipetteninhalts vermehren würde; bei Flüssigkeiten von sehr verschiedenem spec. Gew. könnten hierdurch merkliche Differenzen entstehen. Das untere Ende der Pipette darf aus demselben Grunde nicht tief in die Flüssig-

*) Chem. News, vol. XIII., p. 50.

keit eintauchen. Die Resultate, welche Newlands bei Anwendung einer Pipette von dem eben beschriebenen Inhalte erreichte, stimmten sehr genau mit denjenigen überein, die man nach dem gewöhnlichen Verfahren mit einem Tausendgran-Fläschchen erhielt.

Dieses abgeänderte Verfahren bedingt, wie man sieht, unter allen Umständen die doppelte Anzahl Wägungen, wie das gewöhnliche Verfahren mit dem Piknometer; trotzdem dürfte es sich durch manche Vorzüge doch in vielen Fällen empfehlen. Soll z. B. das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmt werden, von der nur eine geringe, auch die kleinsten im Handel vorkommenden Piknometer nicht füllende Quantität zu Gebote steht, so kann man sich je nach Umständen Pipetten von der verschiedensten Grösse herstellen, und bleibt auf diese Weise immer in der Lage, auch das spec. Gewicht einer, nur in sehr geringer Menge vorhandenen Flüssigkeit bestimmen zu können.

Ueber die Ursache der allmählichen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen. Die bekannte Thatsache, dass Platintiegel bei fortgesetztem Glühen allmählich leichter werden, führt Wittstein*) auf einen Gehalt des Platins an Osmium zurück, da es demselben gelungen ist, bei wiederholten Scheidungen von Gemengen und Legirungen edler Metalle, welche aus den bei Anfertigung künstlicher Gebisse abgefallenen Feilspänen oder aus Bruchstücken alter Gebisse bestanden, einen nicht unbedeutenden Gehalt des verarbeiteten Platins an Osmium zu constatiren **). Den Grund, wesshalb die Gewichtsabnahme der Platintiegel immer nur eine sehr unbedeutende ist, findet der Verf. in dem Umstande, dass das Osmium schon unter den Händen der Fabrikanten durch wiederholtes Ausglühen, wenigstens zum Theil entwichen sein muss, und in der compacten Beschaffenheit des Metalls, dessen Osmium blos an der Oberfläche d. h. wo es dem oxydirenden Einfluss der Luft unterliegt, entweichen kann.

Hieraus erklärt sich auch das allmähliche Spröde- und Brüchigwerden der Platintiegel, indem durch das allmähliche Entweichen des Osmiums der Zusammenhang der kleinsten Theilchen des Platins gelockert und unterbrochen wird.

---

*) Vierteljahresschrift f. pr. Pharm., Bd. XV., p. 14.

**) In Betreff der von W. dabei befolgten Methode muss auf die Originalabhandlung a. a. O. verwiesen werden.

Platinplattirte Schalen für chemische Laboratorien von Sy und Wagner in Berlin *). Herr Dr. Stahlschmidt legte in der im Mai 1865 abgehaltenen Versammlung des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen eine Kupferschale, welche im Innern mit Platin plattirt war, aus der Fabrik von Sy und Wagner vor. Die genannte Fabrik hatte sich schon lange mit diesem Gegenstande beschäftigt ohne jedoch genügende Resultate zu erlangen. Beim Abdampfen und Stehenlassen von Säuren in solchen Schalen hatte sich stets, in Folge der porösen Beschaffenheit der Platindecke, Kupfer aufgelöst und so wurde sehr rasch der Zusammenhang zwischen beiden Metallen vollkommen aufgehoben. Diess trat besonders ein, wenn unter gleichen oder ähnlichen Verhältnissen zugleich eine höhere Temperatur angewendet wurde. Die Lösung dieses Problemes ist der Fabrik endlich nach mühevollen und kostspieligen Versuchen geglückt, wie die von Herrn Dr. Stahlschmidt vorgelegte Schale beweist. In diesen neuen Schalen kann man die verschiedensten Säuren in beliebiger Concentration Wochen lang aufbewahren, ohne dass eine Spur Kupfer gelöst wird; man kann die Säuren im Wasserbade wie über freiem Feuer in denselben erhitzen, sogar concentrirte Schwefelsäure darin abdampfen ohne dass durch die hohe Temperatur (vorzüglich im letzten Falle) der Zusammenhang zwischen dem Kupfer und Platin sich lockert und Kupfer von den Säuren aufgelöst wird. Der Preis solcher Schalen ist etwa $^1/_6$ des Preises der massiven Platinschalen und kann durch Dünnerarbeiten der Platinschichte noch billiger gestellt werden. Bisher werden nur einfache Schalen für chemische Laboratorien hergestellt, doch dabei die Hoffnung ausgesprochen, dass es wohl in kurzer Zeit gelingen wird, auch grössere Gegenstände, wie Abdampfkessel für die Schwefelsäurefabrikation, anfertigen zu können.

Ueber Schwefelwasserstoffgasentwicklung. Die nur allzubekannten Uebelstände, welche die jetzt allgemein übliche Anwendung des Schwefeleisens zur Herstellung des Schwefelwasserstoffs begleiten, haben Reinsch **) veranlasst, Versuche über die Anwendung einer anderen Schwefelverbindung zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs anzustellen. Als Resultat seiner in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen empfiehlt der Verf. nun das Schwefelcalcium als ein leicht

*) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1865, p. 90.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. XXV. p. 27.

darzustellendes, billiges und vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas lieferndes Material. Zur Darstellung des Schwefelcalciums macht R. von der Eigenschaft des Gypses durch Kohle zu Schwefelcalcium reducirbar zu sein, Gebrauch, indem er gewöhnlichen, ungebrannten, gemahlenen Gyps mit 1/4 seines Gewichtes gebranntem Gyps und dem dritten Theil Steinkohlenpulver vermischt, und mit der nöthigen Menge Wassers zu einem steifen Brei anrührt, aus welchem 4″ lange, 2″ breite und 1 1/2″ dicke Stücke geformt, mit Steinkohlenpulver bestreut und getrocknet werden. Die getrockneten Stückchen werden in einem gut ziehenden Windofen zwei Stunden lang, zwischen Coaks geschichtet, in starkem Glühen erhalten. Man erhält nach dem Erkalten leichte Stücke, aussen mit einer dünnen Rinde von Calciumoxysulfid umgeben, welche im Innern aus reinem pfirsischblüthrothem Calciumsulfid bestehen. Man zerbricht in nussgrosse Stücke, welche sogleich in gut schliessende Gläser gebracht werden. Zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff bringt man diese Stücke in das Entwicklungsgefäss, übergiesst dieselben mit Wasser und setzt hierauf Salzsäure in kleinen Portionen hinzu. Hierbei erhält man das Gas sehr gleichmässig und in ganz reinem Zustande.

L. C. Leroir *) ist der Meinung, dass alle constanten Apparate zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs nach kurzem Gebrauche schlechte Wirkung geben und findet den Grund dieser Erscheinung in der Krystallisation, der Diffusion des Gases durch die Flüssigkeit nach der Luft oder dem wiederholten Zurücktreten der meist gesättigten Säure. Bei Anwendung des gebräuchlichen Schwefeleisens bedeckt sich dasselbe bei intermittirendem Arbeiten des Apparates mit einer Art in Schwefelsäure unlöslichen Oxydsalzes, dessen Bildung dann die Entwicklung hemmt. Tritt dieser Fall ein, so räth der Verf. das mit Wasser abgespülte Schwefeleisen in feuchtem Zustande mit concentrirter Kali- oder Natronlauge zu behandeln; hierauf gibt dasselbe wieder eine regelmässige Entwicklung. Nach L. kann man auch eine zuweilen vorkommende Art passives Schwefeleisen durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge wieder brauchbar machen.

Darstellung der Lackmustinctur zu Titrirversuchen nach Berthelot und A. de Fleurieu **). Zu einer concentrirten, wässerigen

*) Journ. f. prakt. Chem. 94. 3.
**) Ann. chim. phys. [4] 5. 189.

Lackmustinctur setzt man verdünnte, reine Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction, entfernt die Kohlensäure durch Aufkochen und neutralisirt die Schwefelsäure durch, bis zur alkalischen Reaction, zugesetztes, Barytwasser. Man bekommt so einen kleinen Ueberschuss von Baryt in die Flüssigkeit, welcher durch Einleiten einiger Blasen Kohlensäure entfernt wird; es wird nun noch einmal aufgekocht und dann abfiltrirt. Schliesslich vermischt man die fertige Lösung noch mit 1/10 ihres Volums an Alkohol und erhält auf diese Weise eine sehr lange haltbare Tinctur.

Darstellung von salpetrigsaurem Kali. Warrington *) mischt 7 Theile salpetersaures Kali mit einem Theil Stärkemehl und trägt die Mischung nach und nach in kleinen Antheilen in einen zum Rothglühen erhitzten eisernen Tiegel. Sobald die Masse weiss geworden ist, lässt man erkalten. — Nach einem von mir angestellten Versuche lieferte diese Vorschrift ein an kohlensaurem Kali reiches, an salpetrigsaurem Kali verhältnissmässig armes Präparat.

Gemisch von rauchender Salpetersäure mit Nordhäuser Schwefelsäure nach Dietzenbächer **). Ein Gemisch dieser Flüssigkeiten zu gleichen Raumtheilen ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel; erhitzt man dasselbe zum Sieden, so liefert es eine reichliche Entwicklung von reinem Sauerstoffgas. Es ist im Stande bei gewöhnlicher Temperatur Arsen in wenigen Augenblicken zu arseniger Säure zu oxydiren; werden Kohle, Russ oder Phosphor mit diesem Gemisch in Berührung gebracht, so entzünden sie sich augenblicklich — ein Versuch, welcher besonders beim Phosphor nicht ohne Gefahr ist —; selbst rother Phosphor wird theilweise in phosphorige Säure übergeführt und entzündet sich unter Entwicklung dichter salpetriger Dämpfe.

Baumwolle wird in einigen Secunden zu, in Aether und Alkohol unlöslichem, Pyroxylin verwandelt; taucht die Baumwolle nicht vollständig ein, so entzündet sich dieselbe und verbrennt unter Entwicklung rother Dämpfe.

Anders verhält sich das Gemisch zu leicht oxydirbaren Metallen. Zink, welches von concentrirter Salpetersäure sehr heftig angegriffen wird, kann man Tage lang in dem Gemisch liegen lassen, ohne dass eine Einwirkung erfolgte, selbst beim Kochen mit der sauren Flüssigkeit

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. Févr. 1866. p. 147.

**) Compt. rend. T. 60. p. 1022.

bleibt es ganz unverändert. Kupfer, Zinn, Eisen verhalten sich ähnlich; letzteres wird dabei nicht passiv.

Cyanin, das empfindlichste Reagens auf Säuren und alkalische Basen. Schönbein *) hat gefunden, dass die alkoholische Lösung des blauen Farbstoffes, welcher vor einigen Jahren in der Fabrik von Müller in Basel im Grossen dargestellt und unter dem Namen Cyanin in den Handel gebracht wurde, die Eigenschaft besitzt, durch die geringsten Mengen freier Säure entfärbt zu werden. Da dieses Cyanin nun ein ganz ausserordentlich grosses Färbevermögen besitzt, so kann man mit Hülfe seiner alkoholischen Lösung noch so geringe Spuren freier Säure im Wasser nachweisen, dass dieselben durch kein anderes Reagens mehr angezeigt werden.

Das Cyanin, welches durch Behandeln der Verbindungen von Leukolin ($C_{18}H_7N$) oder Lepidin ($C_{20}H_9N$) und Jodamyl mit Natronlauge erhalten wird, besitzt nach Nadler und Merz die Formel $C_{56}H_{33}N_2J$. Aus dem Handel ist dieser Farbstoff seiner Unbeständigkeit wegen wieder verschwunden.

Die blaue Farbe der Cyaninlösung wird nicht nur durch die starken Säuren, sondern auch durch die schwächsten, wie z. B. Kohlen-, Bor-, arsenige, Gallus-, Benzoësäure u. s. w. entfärbt.

Ausgekochtes, destillirtes Wasser, welches man vollkommen von der Luft abschliesst, behält durch Cyanin noch deutlich gebläut seine Farbe; aber wenige Blasen Lungenluft, welche man mit Hülfe einer Glasröhre durch das Wasser hindurchbläst, genügen, durch die Wirkung der darin enthaltenen Kohlensäure die blaue Farbe aufzuheben. Durch längeres Einblasen ausgeathmeter Luft, oder durch Einführen reiner Kohlensäure lässt sich schon merklich tief gebläutes Cyaninwasser völlig entfärben.

Eine durch Säuren entfärbte Cyaninlösung wird durch Zusatz von Alkalien wieder gebläut.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass alles Wasser, welches mit der atmosphärischen Luft nur kurze Zeit in Berührung gewesen ist, die Eigenschaft besitzt, noch einige Cyaninlösung zu entbläuen; selbst das ganz frisch destillirte Wasser muss man daher noch einmal aufkochen, damit es zugefügte Cyaninlösung nicht entbläue. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass man mit Hülfe des Cyanins im Stande

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 95, p. 449.

ist, im Wasser noch Kohlensäuremengen nachzuweisen, welche weder durch Kalk noch durch Barytwasser mehr angezeigt werden.

Wie schon vorhin angeführt, wird die entfärbte Cyaninlösung durch Alkalien wieder gebläut und ist daher eine solche entfärbte Cyaninlösung ein ausserordlich empfindliches Reagens auf freie Basen.

Wasser, welches nur ein Milliontel kaustisches Kali enthält, färbt sich in kurzer Zeit durch Zusatz einer, durch eine Spur Schwefelsäure entfärbter Cyaninlösung sehr deutlich violett. Das Thalliumoxydul verhält sich wie ein Alkali. Wasser, in welchem weder durch Jodkalium, noch durch irgend ein anderes Reagens die Gegenwart dieses Körpers nachgewiesen werden kann, wird durch einige Tropfen der entfärbten Cyaninlösung sehr deutlich blau gefärbt. Bekanntlich ist die Löslichkeit des Bleioxyds in Wasser so gering, dass sie früher vielfach bezweifelt wurde und doch wird Wasser, in welchem man weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch ein anderes Reagens das Blei nachweisen kann, durch einige Tropfen entfärbte Cyaninlösung gebläut; ebenso verhält sich eine Lösung von Magnesia.

Schönbein hat mit Hülfe dieses empfindlichen Reagens gezeigt, dass es beinahe unmöglich ist, durch die gewöhnliche Destillationsmethode reines d. h. von Ammoniak und Kohlensäure freies Wasser zu erhalten, weil dasselbe diese Körper während der Destillation aus der atmosphärischen Luft aufnimmt. Die durch Säuren entfärbte Cyaninlösung wird auch durch eine Anzahl organischer Stoffe wie z. B. durch Weingeist, Holzgeist, Aldehyd, Bittermandelöl etc. gebläut. Das durch Cyaninlösung gebläute, und durch irgend eine Säure wieder entfärbte Wasser wird durch Erhitzen gebläut, um beim Abkühlen wieder farblos zu werden. In Bezug auf einige weitere, das Cyanin betreffende optische und capillare Erscheinungen muss auf die Originalabhandlung, a. a. O. Seite 454, verwiesen werden.

Zur Darstellung der blauen Flüssigkeit (zur Prüfung auf Säuren) löst Schönbein 1 Theil krystallisirtes Cyanin in 100 Theilen Weingeist, wodurch man eine bis zur Undurchsichtigkeit tief gefärbte Lösung erhält. Die farblose Flüssigkeit (Reagens auf Basen) erhält man durch Mischen von einem Raumtheil der alkoholischen Farbstofflösung mit zwei Raumtheilen Wasser, welches ein Tausendstel Schwefelsäure enthält.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Erden des Gadolinits (Erbinerde und Yttererde). Bekanntlich hat O. Popp *) auf Grund seiner Untersuchung der Gadoliniterden die Meinung ausgesprochen, dass Erbin- und Terbinerde nicht existiren, und dass Alles, was man für diese Erden gehalten hat, eine unreine, mit Ceritoxyden gemischte Yttererde gewesen sei.

Delafontaine **) kam zu entgegengesetzten Resultaten. Er hält die Existenz beider Erden aufrecht. Er schied das Erbin durch sehr häufig wiederholte fractionirte Fällung mit zweifach-oxalsaurem Kali und Reinigung des durch Glühen erhaltenen Oxydgemenges ab, welches nach seiner Angabe Erbinoxyd in grösster, Terbinoxyd in geringerer, Yttererde in geringster Menge enthielt. Die salpetersaure Lösung des Gemenges, mit schwefelsaurem Kali heiss gesättigt, scheidet schwefelsaures Erbinoxydkali aus, welches zwar in heissem Wasser, aber nicht in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslich ist. Nach Abscheidung desselben lässt sich nach dem Verf. Terbin- und Yttererde auf Grund der Thatsache trennen, dass das oxalsaure Terbinoxydkali in verdünnter Schwefelsäure schwerer löslich ist als das oxalsaure Yttererdekali ***). Der Terbinerde schreibt Delafontaine ein eigenthümliches Absorptionsspectrum zu, dessen Hauptstreifen mit zwei Didymstreifen zusammenfallen, aber bei gleicher Concentration der Lösungen weniger breit sind als diese.

Bahr und Bunsen †) haben die Gadoliniterden einer neuen und sehr eingehenden Untersuchung unterworfen, aus welcher hervorgeht, dass zwar die Erbinerde als Oxyd eines besonderen Elementes, aber nicht die Terbinerde existirt. Dieselben fanden im Gadolinit die Kieselsäure (22,61 Proc.) mit folgenden Basen verbunden: Beryllerde (6,96), Eisenoxyd (4,73), Eisenoxydul (9,76), Yttererde (34,64), Erbinerde (2,93), Ceroxydul (2,86), Didymoxyd (8,38), Lanthanoxyd

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 131. 179; diese Zeitschrift 3. 523.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 134. 104.

***) Ebendaselbst 135. 188.

†) Ebendaselbst 137. 1.

(3,21), Magnesia (0,15), Kalk (0,83), Natron (0,38). Ausserdem enthält das Mineral 1,93 Wasser.

Durch Behandeln des Fossils mit Salzsäure erhält man nach Abscheidung der Kieselsäure eine Lösung, aus der nach Zusatz von Salzsäure durch Oxalsäure ein röthlicher, aus der kochenden Flüssigkeit sich leicht absetzender Niederschlag erhalten wird. Der ausgewaschene Niederschlag enthält die Ytteriterden und ausser Spuren von Manganoxydul und Kieselsäure noch Kalk nebst Cer-, Lanthan- und Didymoxyd. Nachdem die Oxyde in salpetersaure Salze verwandelt worden, fällt man die letztgenannten unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln durch schwefelsaures Kali. Hierbei bleiben die schwefelsauren Doppelsalze der Ytteriterden gelöst. Man fällt die Erden neuerdings durch Oxalsäure, glüht den Niederschlag in einem offenen Platintiegel, kocht den Rückstand sorgfältig mit Wasser aus, um ihn von beigemengtem kohlensaurem Kali zu befreien, löst in Salpetersäure und fällt wieder mit Oxalsäure. Gibt eine möglichst concentrirte, aus den durch Glühen dieser Fällung erhaltenen Erden bereitete salpetersaure Lösung bei intensivem, durch eine möglichst dicke Flüssigkeitsschicht strahlendem Lichte im Spectralapparat noch Spuren der Absorptionsbänder des Didymspectrums, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so muss die Behandlung mit schwefelsaurem Kali so oft wiederholt werden, bis jede Spur des Didymspectrums beseitigt ist. Die letzten Antheile Kalk und Magnesia, welche die Lösung noch enthalten kann, trennt man durch Fällung der in Salpetersäure gelösten Erden mit Ammoniak. Die Auflösung des dadurch erzeugten Niederschlages in überschüssiger Salpetersäure gibt nun, mit Oxalsäure gefällt, die reinen Ytteriterde-Oxalate. Zur Trennung der Erbinerde von der Yttererde wurden die oxalsauren Salze geglüht, die Erden in Salpetersäure gelöst und die Lösung in einer Platinschale über einer kleinen Gasflamme verdampft, bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen von salpetriger Säure. Beim schnellen Abkühlen der Schale in kaltem Wasser erstarrt die zähflüssige Masse zu einem durchsichtigen, schmutzig-röthlichen Glase von grosser Sprödigkeit. Man löst dieselbe unter Erwärmen in gerade so viel Wasser auf, dass die kochende Flüssigkeit nicht mehr getrübt erscheint, und trennt die beim langsamen Erkalten in Nadeln ausgeschiedene zweifach basisch salpetersaure Erbinerde von der Mutterlauge durch Decantiren und rasches Abspülen der kleinen Krystalle mit Wasser, das ungefähr 3 Proc. Salpetersäure enthält. Durch gleiche Behandlung der Mutterlauge erhält man eine zweite, dritte etc. Krystallisation. Vereinigt man die ersten, an Erbinerde reicheren Kry-

stallisationen und behandelt dieselben nach Zusatz von etwas Salpetersäure in gleicher Weise, so erhält man eine zweite Reihe von an Erbinerde nach reicheren Krystallisationen u. s. w. Die Verf. setzten diese mühevolle Art der Reinigung fort, bis bei weiterer Wiederholung das Atomgewicht, ermittelt durch Darstellung und Wägen der neutralen schwefelsauren Salze, constant blieb; es steigerte sich allmählich von 40,1 bis 64,3.

Die reine Erbinerde, durch Glühen der salpetersauren oder oxalsauren Erbinerde erhalten, ist schwach rosenroth, sie nimmt durch Glühen im Wasserstoff an Gewicht nicht ab, schmilzt in heftigster Weissglühhitze nicht und glüht mit intensivem grünem Lichte, wenn sie als schwammige Masse heftig erhitzt wird; in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist sie schwierig, aber beim Erwärmen vollständig löslich. Ihre Salze sind mehr oder weniger hell rosenroth gefärbt, die wasserhaltigen meist mehr als die wasserfreien; sie reagiren sauer und schmecken süss adstringirend. Mit Wasser verbindet sich die Erbinerde nicht direct.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt als $3(ErO, SO_3) + 8\,aq.$ in hell rosenrothen Krystallen. Das wasserhaltige Salz löst sich in Wasser schwierig und langsam, das wasserfreie leicht und schnell. Beim Glühen wird es unter Ausgabe von Schwefelsäure theilweise zersetzt. — Das basisch salpetersaure Salz, $2\,ErO, NO_5 + 3\,aq.$, bildet hell rosenrothe nadelförmige Krystalle, in Salpetersäure schwierig löslich, durch Wasser in Salpetersäure und gelatinöses überbasisches Salz zerfallend, beim Glühen Erbinerde liefernd. — Das oxalsaure Salz, $ErO, C_2O_3 + aq.$, bildet ein hell rosenrothes, schweres, sandiges Pulver, leicht durch Decantation auswaschbar.

Erbium-Spectrum. Die Lösungen der Erbinerdesalze geben ein charakteristisches Absorptions-Spectrum. Legt man die dem Bd. 2 dieser Zeitschrift beigegebene Tafel II. zu Grunde, so erkennt man namentlich vier Absorptionsstreifen, von denen der eine sich in zwei dicht bei einander liegenden Linien darstellt, nämlich α von 71—74, — β von 64,5—65,5 und von 66,5—67,5, — γ von 32,6—38,0 und δ von 85—91. — Diese Streifen sind für das Erbium ganz charakteristisch, kein einziger derselben coincidirt mit den Streifen des Absorptionsspectrums der Didymsalzlösungen. — Ausser dem Absorptionsspectrum gelang es den Verf. auch ein leuchtendes Erbiumspectrum zu erhalten und zwar das Spectrum der festen glühenden Erde, nicht ihrer Dämpfe. Es tritt am deutlichsten hervor, wenn man die am Platindrahte haftende schwammige Erde mit nicht zu concentrirter

Phosphorsäure tränkt und glüht und diese Operation wiederholt, so lange sich die Deutlichkeit des Spectrums noch steigert. Die Lichtmaximen der hellen Streifen coincidiren vollständig mit den Lichtminimis der dunkeln Streifen des Erbium-Absorptions-Spectrums.

Das Terbium, welchem Delafontaine*) ein besonderes Absorptionsspectrum vindicirt, indem er sagt: „die Terbinsalze zeigen, wenn sie nicht in allzu verdünnter Lösung sind, im Spectroscop mindestens zwei Absorptionsstreifen von gleicher Intensität: einer tritt im Gelb mehr bei D und der andere im Grün auf; sie fallen mit zwei Streifen des Didyms zusammen, aber bei gleicher Concentration sind sie weniger breit“, existirt, wie oben schon erwähnt wurde, nach Bahr und Bunsen nicht. Die vermeintlichen Terbium-Absorptionsbänder fallen in ihren Helligkeitsminimis zusammen mit den Helligkeitsminimis des Didym- und Erbium-Spectrums; sie werden schwächer und verschwinden endlich vollständig, wenn man nach der oben angegebenen Methode, das Didym und Erbium aus den Lösungen entfernt, — wie man denn auch die nach Delafontaine's Methode dargestellte vermeintliche Terbinerde ohne Schwierigkeit in Erbinerde und Didymoxyd zerlegen kann.

Die Yttererde lässt sich durch Umkrystallisiren der salpetersauren Salze von Erbinerde nicht vollständig befreien; die erbinerdearmen Krystallisationen der salpetersauren Yttererde enthalten ausserdem die Ceriterden wieder in vermehrter Menge und müssen daher von diesen nöthigenfalls wieder durch Behandlung mit schwefelsaurem Kali geschieden werden. Aus dem erbiumhaltigen Yttererdenitrat wurde endlich reines Yttererdenitrat durch wiederholte Operationen auf Grund der Thatsache erhalten, dass Yttererdenitrat beim Erhitzen bis nahe zur Glühhitze sich weniger leicht zersetzt als Erbinerdenitrat. Als die Nitratlösung keine Spur eines Spectrums mehr lieferte, wurde sie mit Oxalsäure gefällt. Die Fällung lieferte beim Glühen reine Yttererde. — Sie stellt ein zartes, fast weisses Pulver dar und unterscheidet sich von der Erbinerde dadurch, dass sie beim Glühen in der Oxydationsflamme nicht wie diese mit grünem, sondern mit rein weissem Lichte glüht; sie liefert auf keine Art ein Spectrum. In der nicht leuchtenden Gasflamme ist sie weder schmelzbar, noch flüchtig, — in Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist sie in der Kälte schwierig, beim Erwärmen aber nach längerer Zeit vollständig

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 190.

löslich. Die Lösungen sind ungefärbt. Mit Wasser lässt sie sich nicht vereinigen, ihre Verbindungen reagiren sauer und schmecken süsslich, adstringirend.

Die schwefelsaure Yttererde, $3(YO,SO_3)+8$ aq., krystallisirt gut, die Krystalle verlieren erst in sehr hoher Temperatur ihr Krystallwasser vollständig. Das Salz ist im wasserfreien Zustande viel mehr und schneller in Wasser löslich, als im wasserhaltigen. Bei starkem Glühen gibt es Schwefelsäure aus. — Die basisch-salpetersaure Yttererde ($2YO,NO_5+3$ aq.) bildet rein weisse, an feuchter Luft zerfliessliche Nadeln. Sie verlieren ihr Krystallwasser erst in hoher Temperatur und lassen beim Glühen reine Yttererde. Von reinem Wasser wird die Verbindung zersetzt, sie löst sich aber in Wasser, welches neutrale salpetersaure Yttererde oder Erbinerde enthält. Durch Kochen mit Wasser entsteht eine gelatinöse, überbasische Verbindung. — Die oxalsaure Yttererde (YO,C_2O_3+ aq.) stellt ein zartes, weisses, staubiges Pulver dar, welches sein Wasser erst bei der beginnenden Zersetzungstemperatur der Oxalsäure vollständig verliert.

Delafontaine hält nach Kenntnissnahme der Arbeit von Bahr und Bunsen in einer neueren Abhandlung *) die Existenz der drei Erden dennoch aufrecht. Die Eigenschaften der Yttererde und ihrer Salze beschreibt derselbe im Ganzen wie Bahr und Bunsen. Dieselbe gibt mit Borax eine farblose Perle, kohlensaurer Baryt fällt die Yttererde aus ihren Lösungen in der Siedehitze, aber auch dann nur unvollständig. Das schwefelsaure Yttererdekali ist in Wasser und in einer Lösung von schwefelsaurem Kali sehr leicht löslich. Oxalsaure Yttererde erhält man nur durch Fällen einer verdünnten Yttererdesalzlösung mit Oxalsäure, wendet man oxalsaures Ammon an, so erhält man ein Doppelsalz. — Zur Darstellung reiner Yttererde wandte der Verf. Fällung mit kohlensaurem Baryt, partielle Fällung mit Ammon und theilweises Zersetzen des salpetersauren Salzes durch Hitze (wobei die Nitrate der beigemengten Verunreinigungen zuerst zersetzt werden) an.

Die Erde, welche der Verf. Erbinerde nennt, und in welcher er weder Cer noch Didym nachweisen konnte, ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihres schwefelsauren Kalidoppelsalzes in einer Lösung von schwefelsaurem Kali, sowie dadurch, dass die Lösungen der Salze

*) Arch. phys. nat. 1866; Zeitschrift f. Chem. Neue Folge II. 230.

keine Absorptionsstreifen zeigen. Das Hydrat der Erde ist weiss, beim Glühen bleibt dunkelorangegelbes Oxyd, welches, im Wasserstoffstrom geglüht, unter Reduction weiss wird. Sehr verdünnte Säuren (1 : 50) lösen die geglühte Erde langsam, aber vollständig. Die Lösungen sind farblos oder schwach rosenroth. Kohlensaurer Baryt fällt auch bei Siedehitze nicht vollständig.

Die Erde, welche Bahr und Bunsen beschrieben haben, und welche durch ihre hellrosenrothe Farbe, ihre Leichtlöslichkeit in Säuren, ihr Leuchten mit grünem Licht, das Absorptionsspectrum ihrer Salzlösungen, sowie dadurch ausgezeichnet ist, dass das schwefelsaure Kalidoppelsalz in einer Lösung von schwefelsaurem Kali löslicher ist als das der zuvor beschriebenen Erde, hält Delafontaine für die eigentliche Terbinerde Mosander's.

Quantitative Bestimmung der Erbinerde und Yttererde. Zur Bestimmung der beiden Erden neben einander empfehlen Bahr und Bunsen (a. a. O.) die folgende indirecte Methode: ‚Man fällt als reine‘ oxalsaure Salze, erhitzt bei Luftzutritt zum Weissglühen und bestimmt nach dem Erkalten das gemeinschaftliche Gewicht der rückständigen Erden (A). Der geräumige Platintiegel, welcher die gewogenen Erden enthält, wird zu $^{2}/_{3}$ mit Wasser angefüllt und auf jedes Decigramm der Erden ungefähr 0,1 Grm. in einer kleinen graduirten Pipette abgemessene concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Man erhitzt andauernd bis zur vollständigen Lösung, verdampft im Wasserbad, dann im Luftbad bis alle überschüssige Schwefelsäure ohne in's Kochen zu gerathen entfernt ist und der Tiegel bei nach und nach wenig gesteigerter Temperatur nicht mehr an Gewicht abnimmt. Man kennt jetzt das Gewicht der wasserfreien Sulfate wie das der darin enthaltenen Erden und kann somit, da die Aequivalente des Erbiums und Yttriums verschieden und bekannt sind, nach der üblichen Berechnungsweise leicht die Mengen der einzelnen Erden finden.

Didymspectrum. Das Absorptionsspectrum, welches Didymsalzlösungen liefern, hat bekanntlich zuerst Gladstone *) zur Erkennung des Didyms benutzt. Später ist dasselbe von O. L. Erdmann **) und von Delafontaine ***) eingehender beschrieben worden. Bahr

*) Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. Nr. 29. p. 219.
**) Journ. f. prakt. Chem. 85. 395.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 135. 195.

und Bunsen *) haben dasselbe neuerdings studirt. Legt man die auf Tafel II im 2. Bande dieser Zeitschrift enthaltene Scala zu Grunde, so besteht danach das Didymspectrum aus folgenden Streifen: α von 48,5—56, — β von 70,8—75,2, — γ von 91—93, schwächere Streifen finden sich noch von 20,8—23,2, — von 30—31, — von 41—42, — von 68—69,2, — von 75,7—80, — von 95,6—96,4, — von 98,6—101,3, — von 114—119,2. — Wie die Erbinerde, so liefert auch das Didymoxyd ein Emissionsspectrum. Wenngleich dasselbe nicht so scharf und deutlich ist als das Erbin-Emmissionsspectrum, so zeigt sich doch auch bei den Didymspectren, dass die Hauptlinien, was Lage der Maxima und relative Intensität anbelangt, vollkommen übereinstimmen.

Bestimmung von Ceroxydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd neben einander. Bei Analyse des Gadolinits bedienten sich Bahr und Bunsen **) zur Bestimmung der Ceriterden der folgenden Methode:

a. In einer gewogenen Menge wurde das Ceroxyd nach der früher von Bunsen ***) angegebenen Methode (Erhitzen mit Jodkalium und Salzsäure im zugeschmolzenen Glaskölbchen und Bestimmen des ausgeschiedenen Jods) bestimmt.

b. Die in a erhaltene Flüssigkeit, welche zur Titrirung benutzt war, wurde mit schwefliger Säure versetzt, zur Verjagung des Salzsäureüberschusses eingedampft und filtrirt. Die Ceritoxyde wurden daraus mit oxalsaurem Ammon wieder gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand erhitzt und die wasserfreien schwefelsauren Salze gewogen.

Da aus a das Ceroxyd und somit auch das ihm entsprechende Sulfat bekannt war, so lagen — nachdem man jenes von der Summe der Erden, dieses von der der Sulfate abgezogen hatte — alle Factoren zur indirecten Bestimmung des Lanthans und Didyms vor.

Ausserdem bestimmten die Verf. das Verhältniss des Didyms zum Lanthan auf Grund einer spectralanalytischen Titrirmethode, welche zwar keine ganz genauen Resultate, wohl aber annähernd richtige liefert.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. 12.

**) Ebendaselbst 137. 29.

***) Ebendaselbst 105. 46.

Die Methode gründet sich darauf, dass man die Absorptionsbänder einer gemessenen Lösung von bekanntem Didymgehalt mit den Absorptionsbändern der fraglichen, ebenfalls gemessenen Lösung von unbekanntem Didymgehalt vergleicht und die eine der Lösungen so lange durch eine gemessene Wassermenge verdünnt, bis die Bänder gleiche Intensität zeigen. Der Versuch gelingt in folgender Weise am Besten: Man bringt zwei calibrirte Messröhren von ganz gleichen Dimensionen, die eine, I, mit der Lösung des zu untersuchenden didymhaltigen Salzes, vor den freien Spalt des Spectralapparates, die andere, II, mit einer Lösung von bekanntem Didymoxydgehalt vor das Spaltprisma, und erzeugt durch dieselben zwei übereinanderliegende Absorptionsspectren. Die Messröhre I enthält T_1 CC., die Messröhre II dagegen T_2 CC. Flüssigkeit, die in 1 CC. α Grm. Didymoxyd enthält. Es sei ferner die Anzahl der in II zugesetzten CC. Wasser, die nöthig sind, um die Intensität der Absorptionsbänder gleich erscheinen zu lassen, t, so ist das Gewicht d des in der zu untersuchenden Lösung I enthaltenen Didymoxyds:

$$d = T_1 \frac{T_2}{T_2 + t} \alpha.$$

Zur directen Trennung von Cer, Lanthan und Didym sind in letzterer Zeit ebenfalls verschiedene neue Methoden in Vorschlag gekommen. Das Verfahren von Gibbs zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym findet sich bereits in dieser Zeitschrift 3. 396, das von Cl. Winkler zur Trennung des Cers und Didyms von Lanthan ebendaselbst 4. 417, über zwei weitere Methoden berichte ich nachstehend:

O. Popp *) empfiehlt die salzsaure, vom grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen befreite, mit Wasser verdünnte Lösung mit einer genügenden Menge von essigsaurem Natron zu versetzen und Chlor bis zum Ueberschuss einzuleiten. Die Lösung nimmt hierdurch eine gelbe Farbe an, ohne dass Ausscheidung eintritt. Erhitzt man jetzt zum Kochen und erhält einige Zeit darin, so wird alles Cer, frei von Lanthan und Didym, als hellgelber Niederschlag ausgeschieden. Ist viel freie Essigsäure vorhanden, so verschwindet der Niederschlag beim Erkalten, entsteht jedoch beim Kochen von Neuem. Er wird noch siedendheiss auf einem Wasserbadtrichter schnell abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat darf nur eine reine

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 131. 359

Didymfarbe zeigen und muss beim Erhitzen keine Trübung geben, denn eine solche würde in der Lösung zurückgebliebenes Cer anzeigen. — Bequemer als das beschriebene Verfahren und von gleich günstigem Resultate ist folgende Modification desselben. Man neutralisirt die Lösung der drei Oxyde annähernd, doch so, dass noch keine bleibende Trübung eintritt, vermischt mit einer genügenden Menge von essigsaurem Natron und einem Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron und kocht einige Zeit. Die vom Niederschlag wie oben abfiltrirte Flüssigkeit darf nach Zusatz von unterchlorigsaurem Natron und Erhitzen nicht getrübt werden; wäre es der Fall, so müsste sie nochmals unter Zusatz von solchem gekocht werden. — Nach dem Verf. ist bei sorgfältiger Ausführung einmalige Behandlung genügend, um jede Spur Cer, frei von Lanthan und Didym, zu fällen. — Den gelben hydratischen Cerniederschlag, welcher sich in concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung mit tiefgelber Farbe löst, hält der Verf. für Cerhyperoxyd (CeO_2). Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure lösen denselben mit rothgelber Farbe, die Farbe verschwindet nicht beim Erwärmen. Mit Oxalsäure und Schwefelsäure schwach erwärmt, bildet sich unter Kohlensäureentwicklung schwefelsaures Ceroxydul. Beim Erhitzen verglimmt das Hyperoxyd und hinterlässt ein tief braun gefärbtes Oxyd.

Damour und St. Claire Deville *) fällten bei der Analyse des Parisits die die drei Oxyde enthaltende Lösung mit Kalilauge, vertheilten die Oxydhydrate in Kalilauge und leiteten Chlor ein. Lanthan- und Didymoxyd lösten sich, während das Cer in Oxyd oder Hyperoxyd überging und ungelöst blieb. Man löste den noch feuchten Niederschlag in Salzsäure, fällte mit oxalsaurem Ammon und wog das durch Glühen des Oxalats erhaltene blassrothe Ceroxyduloxyd. — Das alkalische, die beiden anderen Basen enthaltende Filtrat wurde mit oxalsaurem Ammon gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, geglüht und gewogen. Beim Behandeln mit sehr schwacher Salpetersäure blieb noch etwas Ceroxyd ungelöst. Die Lösung wurde zur Scheidung des Lanthans vom Didym in einer Schale mit flachem Boden zur Trockne verdampft und der Rückstand einige Minuten lang auf 400—500° C. erhitzt. Die Salze schmolzen, Untersalpetersäure entwich. Ehe die Zersetzung beendigt war, nahm man die Schale vom Feuer und behandelte deren Inhalt mit heissem Wasser; es löste sich

*) Compt. rend. 59. 272.

salpetersaures Lanthanoxyd, während graues basisch-salpetersaures Didymoxyd ($4 DiO, NO_5 + 5 HO$) als flockiger Niederschlag zurückblieb. Nach längerem Stehen kochte man und filtrirte ab. Durch dreimalige Wiederholung der Operation des Abdampfens etc. gelang es eine farblose, nur noch Lanthan enthaltende Lösung zu erhalten und somit die Basen relativ befriedigend zu trennen. — Die durch Glühen der Nitrate erhaltenen Oxyde wurden gewogen.

Die Verf. machen namentlich darauf aufmerksam, dass man nicht zu stark erhitzen, auch nicht mit zu grossen Mengen arbeiten darf, weil sonst ungleichmässige Zersetzung eintritt.

Bei der ersten Operation erhält man einen Didymrückstand, welcher, mit Schwefelsäure behandelt, rothviolette Krystalle liefert, denen nur Spuren weisser Nadeln von schwefelsaurem Lanthanoxyd beigemengt sind, die späteren Abscheidungen sind etwas reicher an Lanthan. Bei Scheidungsversuchen mit gewogenen Mengen beider Basen erhielten die Verf. beim Didymoxyd einen Ueberschuss von 5—6 Proc. — Das der Weissgluth ausgesetzt gewesene Lanthanoxyd löst sich in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon unter Ammoniakentbindung leicht, selbst in der Kälte, — das auf gleiche Art geglühte Didymoxyd löst sich auch, aber etwas langsamer.

Trennung des Kobalts von Nickel und des Mangans von Nickel und Kobalt. A. Terreil *) schlägt zur Erreichung dieser für die Analyse wichtigen Ziele folgende Methoden vor:

Man versetzt die Nickel und Kobalt enthaltende Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss bis zur Wiederlösung der Oxyde, erhitzt und fügt von einer Lösung von übermangansaurem Kali so lange zu, bis die Flüssigkeit durch den Ueberschuss desselben einige Augenblicke violett bleibt; man erhitzt mehrere Minuten hindurch zum Sieden, fügt etwas Salzsäure hinzu bis zur Wiederlösung des gebildeten Manganoxydes, erhält die Flüssigkeit 20—25 Minuten lang in mässiger Wärme und lässt sie dann etwa 24 Stunden lang stehen. Nach des Verf. Angabe scheidet sich dann alles Kobalt als Roseokobaltchlorid (salzsaures Roseokobaltiak) in Gestalt eines schön rothvioletten Pulvers aus. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und wascht ihn erst mit kalter verdünnter Salzsäure oder Salmiaklösung, dann mit Weingeist von gewöhnlicher Stärke aus. 100 Theile des bei 110° C. getrockneten Niederschlages entsprechen 22,761 Theilen metallischen Kobalts. Noch zweckmässiger ist es je-

*) Compt. rend. Bd. 62. 139.

doch den Kobaltgehalt des getrockneten und gewogenen Niederschlages dadurch zu bestimmen, dass man einen Theil im Wasserstoffstrom glüht und das metallische Kobalt wägt.

Die das Nickel enthaltende Lösung erhält man im Kochen, bis der Alkohol verjagt ist, übersättigt mit Ammoniak, setzt neuerdings übermangansaures Kali oder unterchlorigsaures Alkali zu und erhitzt zum Sieden. Nach des Verf. Angabe schlägt sich jetzt alles Mangan nieder, während alles Nickel in Lösung bleibt und daraus als Schwefelnickel gefällt werden kann. — Der Verf. versichert, dass man mit Hülfe des genannten Processes die Gegenwart von 0,0001 Kobalt in Nickel nachweisen kann. — Mit gewogenen Mengen beider Metalle durchgeführte quantitative Analysen dagegen scheint der Verf. nicht angestellt zu haben, wenigstens findet sich kein derartiger Versuch angeführt.

Man kann, nach des Verf. Angabe, das übermangansaure Kali durch ein unterchlorigsaures Alkali ersetzen, doch soll sich dann das Kobaltsalz erst nach mehreren Tagen vollständig ausscheiden. Handelt es sich aber um Bestimmung des Mangans neben Nickel und Kobalt, so ist das genannte Reagens vorzuziehen, weil man sonst eine zu messende Menge Chamäleonlösung von bekanntem Mangangehalt zusetzen und den so zugeführten Mangangehalt von dem im Ganzen erhaltenen abziehen muss. Die Bestimmung des Mangans geschieht durch Glühen des Manganhyperoxydniederschlages.

Auf dieselbe Weise wie nach der eben gemachten Angabe das Mangan von Nickel getrennt wird, kann man es nach dem Verf. auch von Nickel und Kobalt trennen.

Ich habe diese Methoden einer sorgfältigen Prüfung unterzogen, beziehungsweise unterwerfen lassen und es hat sich dabei leider herausgestellt, dass dieselben genaue Scheidungen durchaus nicht gestatten. Herr Dr. C. D. Braun, der die Prüfung des ersten Theiles, die Ausfällung des Kobalts als salzsaures Roseokobaltiak, übernahm, berichtet mir über seine Versuche Folgendes:

„1) 5 CC. einer mässig concentrirten Kobaltlösung wurden mit 5 CC. einer eben solchen Nickellösung versetzt, darauf Ammoniak im Ueberschuss hinzugegeben, bis die Flüssigkeit wieder vollkommen klar war, erhitzt und nun übermangansaure Kalilösung zugefügt, so dass die Flüssigkeit auch nach einigen Minuten noch roth gefärbt war. Nachdem etwa eine Viertelstunde erhitzt worden, wurde der entstandene Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit der Ruhe überlassen.

Resultat: Nach fünf Tagen hatten sich noch keine Krystalle von Kobaltipentaminchlorid (salzsaurem Roseokobaltiak) gebildet, sondern erst nach etwa 8 Tagen. Die ausgeschiedenen Krystalle waren von schön purpurvioletter Farbe, die überstehende Flüssigkeit war farblos. Dieselbe wurde in zwei Portionen getheilt. Portion a wurde durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, Portion b nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, mit salpetrigsaurem Kali, essigsaurem Natron und Essigsäure vermischt. Nachdem letztere Flüssigkeit mehrere Stunden in gelinder Wärme gestanden und trüb geworden, wurde sie zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser übergossen und filtrirt. Der Rückstand war von gelber Farbe und bestand aus salpetrigsaurem Kobaltoxydkali. Der Niederschlag von Portion a wurde, nach dem Filtriren und Auswaschen, mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt, darauf wieder ausgewaschen, in Salzsäure unter Zusatz einiger Körnchen chlorsauren Kalis gelöst, verdampft und in der Boraxperle untersucht. Starke Reaction auf Kobalt.

2) 10 CC. der obigen Kobaltlösung und ebensoviel der erwähnten Nickellösung wurden wie in 1) behandelt; übermangansaures Kali wurde jedoch in grösserem Ueberschusse angewandt.

Resultat: Nach 10—12 Tagen Ausscheidung kleiner rother Krystalle des Aminsalzes; überstehende Flüssigkeit klar, farblos. Dieselbe enthielt noch Kobalt in deutlich nachweisbarer Menge.

Die Prüfung hierauf geschah in der früher *) von mir angegebenen Weise. Zu dem Ende wurde das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium gefällt. Die Schwefelmetalle wurden nach dem Auswaschen und dem Behandeln mit verdünnter kalter Salzsäure in etwas Königswasser gelöst, die Lösung verdampft und die fast trockne Masse mit etwas Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von Cyankaliumlösung in kleinem Ueberschuss und Schütteln mit Natronlauge färbte sich die Flüssigkeit stark braun. Daher Anwesenheit von Kobalt.

3) Der dritte Versuch wurde wie in 2) angestellt; die Menge des Nickels betrug etwa das Dreifache von der des Kobalts. Das Aminchlorid fiel erst nach 10—14 Tagen aus. Die überstehende Flüssigkeit war farblos und zeigten die Reactionen noch deutlich nachweisbare Mengen von Kobalt.

Nach Anstellung dieser Versuche hielt ich es für überflüssig die Methode einer weiteren quantitativen Prüfung zu unterziehen. Das Ver-

*) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 465.

fahren hat vor den bekannten und bewährten Trennungsmethoden für Kobalt und Nickel und Kobalt und Mangan keinen Vortheil voraus; im Gegentheil leidet es an zwei Hauptübelständen:

a) Die Oxydation verläuft so langsam, dass man erst nach Verlauf von mehreren Tagen hoffen kann, den grössten Theil des Kobalts ausgefällt zu erhalten.

b) Die Ausfällung ist unvollständig, denn:

α. ein kleiner Theil Kobalt entzieht sich der oxydirenden Wirkung des Permanganats;

β. das gebildete Roseokobaltchlorid ist nicht ganz unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser."

Ich selbst stellte Versuche an, Mangan von Nickel nach der empfohlenen Methode zu scheiden. Es wurde eine Lösung von Manganchlorür und eine solche von Nickelchlorür mit Wasser verdünnt, Salmiak und Ammon zugesetzt, bis zum genügenden Vorwalten. Nach Zusatz von überschüssigem unterchlorigsaurem Natron wurde gekocht, der braunschwarze Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat nochmals nach Zusatz von Ammoniak mit unterchlorigsaurem Natron gekocht. Es entstand dabei ein weiterer, aber nur geringer Niederschlag.

a. Die Niederschläge lieferten, mit Salzsäure andauernd gekocht, grünliche Lösungen. Dieselben blieben beim Uebersättigen mit Ammon klar und lieferten mit ganz wenig Schwefelammonium versetzt und digerirt rein schwarze Niederschläge von Schwefelnickel; bei Zusatz von mehr Schwefelammonium entstand alsdann der helle Niederschlag von Schwefelmangan.

b. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt, die Lösung abfiltrirt, stark eingedämpft und mit Kalilauge gekocht; es schieden sich sehr deutliche, bald tief braun werdende Flocken von Manganoxyduloxyd aus.

Ganz dieselben Resultate wurden erhalten, als der Versuch wiederholt, aber zum Fällen anstatt des unterchlorigsauren Natrons übermangansaures Kali verwendet wurde. Auch jetzt wurde ein stark nickelhaltiges Manganhyperoxydhydrat und eine noch etwas Mangan enthaltende Lösung erhalten.

Bei der bekannten Neigung des Manganhyperoxyds beim Niederfallen andere Basen mit niederzureissen, beziehungsweise sich mit denselben zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen, waren die erhaltenen Resultate vorauszusehen.

Zur Kenntniss und Trennung der Platinerz-Metalle *).

1. Aufschliessen der Erze.

Es sind im Laufe der Zeit von den verschiedenen Forschern, welche sich mit Untersuchungen über die Gruppe der Platinmetalle beschäftigt haben, bekanntlich die verschiedensten Methoden zur Aufschliessung der Erze empfohlen worden. Als beste Methode muss natürlich diejenige angesehen werden, welche mit dem geringsten Aufwand an Zeit und Kosten die grösste Ausbeute an reinen Metallen liefert.

Gleichzeitig haben nun einerseits Gibbs**), durch die Probiranstalt der Vereinigten Staaten und die Münze in Philadelphia in den Besitz von etwa 600 Grm. sibirischen Osmiridiums gelangt, andererseits Claus ***) sich die verdienstliche Aufgabe gestellt, sämmtliche bisher in Vorschlag gekommene Methoden zur Aufschliessung und Trennung der Platinmetalle auf ihre Vorzüglichkeit zu prüfen und zu entscheiden, welche dieser Methoden als die zweckmässigste angesehen werden müsse.

Die älteste Methode rührt von Vauquelin her, und besteht in einem Schmelzen des Osmiridiums mit Salpeter; Berzelius hat dieselbe mit gutem Erfolge angewendet. Wollaston hat an Stelle des Salpeters Aetzkali angewendet, doch ist diese Modification minder zweckmässig als die erste.

Claus †) vereinigte beide Methoden, er schmelzte nämlich das Erz mit 1 Theil Aetzkali und 2 Theilen Salpeter auf 1 Theil Erz. Während nun Claus seine Methode für die beste erklärt, welche bisher zur Anwendung gekommen ist, macht Gibbs an derselben einige Ausstellungen. Da die Methode von Claus von den meisten Chemikern noch fortwährend angewandt wird und wohl auch die allgemeinste Anwendung gestattet, so soll sie im Nachstehenden mit des Verfassers eigenen Worten angeführt werden. Von der russischen Regierung hatte der Verf. 420 Grm. des auserlesensten sibirischen Osmium-Iridiums in Schuppenform erhalten, deren Aufschliessung er folgendermaassen beschreibt:

*) Die Bearbeitung dieses Abschnittes des Berichtes hat auf meinen Wunsch Herr Dr. A. Forster ausgeführt. R. F.

**) American. Journ. of Science and Arts. 2 Ser. vol. XXXI; Journ. f. prakt. Chem. 84, p. 65.

***) Journ. f. prakt. Chem. 85, p. 121—161.

†) Ebendaselbst 85, p. 143 u. 145.

„90 Grm. Erz wurden mit 180 Grm. Salpeter und 90 Grm. Aetzkali in einem silbernen Tiegel von einem Liter Capacität ein bis anderthalb Stunden hindurch einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Um den Tiegel vor dem Schmelzen zu schützen, wurde er in einen hessischen Tiegel gethan, dessen Boden einen halben Zoll hoch mit Magnesia überdeckt war. Die glühend schmelzende Flüssigkeit wurde vorsichtig von dem unangegriffenen Erze, dessen Menge bedeutend abgenommen hatte, in eine Schale von Eisenblech ausgegossen. Der Tiegel wurde abermals mit der oben angegebenen Menge Erz und Schmelzmittel beschickt und die Operation so oft wiederholt, bis alles Erz zur Anwendung gekommen war. Nach fünf Schmelzungen war das so weit beendigt, aber es blieb ein namhafter Rest unaufgeschlossenen Erzes übrig, welcher nach zwei bis drei Schmelzungen, mit der angegebenen Quantität der Agentien behandelt, einen nicht sehr ansehnlichen Rest von weniger als 30 Grm. unaufgeschlossen zurückliess, welcher nicht mehr bearbeitet, sondern für spätere Operationen aufbewahrt wurde. Die Schmelzkuchen wurden durch einen starken Schlag aus den Schalen geschlagen, gröblich gepulvert und in einer verschliessbaren Flasche mit 14 Liter destillirten Wassers tüchtig bis zum Auflösen geschüttelt und an einen dunkeln Ort zum Abklären hingestellt. Nach Verlauf von vier Stunden wurde die geklärte Lösung mittelst eines Glashebers von dem schwarzen pulverförmigen Bodensatze abgehoben. Der Bodensatz wurde mit Wasser vermischt auf einen Glastrichter gegeben, dessen Röhre mit einem Asbestpfropf versehen war, und gut ausgesüsst.

Auf diese Weise wurde eine Lösung A und ein schwarzes Pulver B, die aufgeschlossenen Oxyde der verschiedenen Platinmetalle, erhalten.

A war sehr stark gefärbt, tief orangefarben, in dicken Schichten fast undurchsichtig, roch nur schwach nach Osmiumsäure und enthielt freies Kali, salpetrigsaures, osmigsaures, ruthensaures und salpetersaures Kali, etwas freie Osmiumsäure und sonst keine Spur anderweitiger Platinmetalle. Die Lösung wurde, wie später gezeigt werden soll, zur Darstellung der Ruthenverbindungen und der Osmiumsäure benutzt.

B war sammtschwarz, pulverförmig, krystallinisch und bestand der grössten Masse nach aus Iridiumoxyd und saurem iridiumsaurem Kali, mit Antheilen von Ruthensesquioxydul und Osmiumoxyd, Eisenoxyd, Spuren Kupferoxyd und Palladiumoxyd, welche sämmtlich in Säuren löslich sind, ferner aus einem in Säuren unlöslichen Reste von Oxyden des Iridiums, Platins und Rhodiums und endlich aus geringen An-

theilen unaufgeschlossenen Erzes. Es wurde B einer nochmaligen Schmelzung unterworfen, um das Ruthen auszuziehen und zwar das Oxydgemenge und die Schmelzmittel wieder in dem oben angegebenen Verhältnisse. Mit vier Schmelzungen reicht man hier aus. Man erhält nun auf diese Weise wieder eine Lösung A, welche in Beziehung ihres Concentrationszustandes, der Intensität der Farbe und ihres Gehaltes an Ruthen dem ersten Auszuge nur wenig nachgibt, und den früheren schwarzen Rest B, welcher noch nicht von allem Ruthen erschöpft ist, sondern ungefähr den vierten Theil der im Erze enthaltenen Menge desselben zurückhält; aber es ist nicht rathsam, ihm zum dritten Male durch Schmelzmittel das Ruthen entziehen zu wollen."

Soweit die Aufschliessung nach der Methode Claus'. Die weitere Trennung soll in einem späteren Abschnitte noch besprochen werden.

Gibbs *) theilt mit, dass er bei Befolgen dieser Methode nicht so gute Resultate als Claus erhalten habe, so blieben bei 2 Schmelzungen von 500 Grm. californischen Osmiridiums 300 Grm. unaufgeschlossen. Vorübergehendes Schmelzen des rohen Erzes mit kohlensaurem Natron, Auslaugen und Auswaschen mit Wasser, um die Kieselsäure und andere Verunreinigungen zu entfernen, fand Gibbs sehr wesentlich für ein gutes Gelingen des Processes.

Fritzsche und Struve **) ersetzen den Salpeter durch chlorsaures Kali und schmelzen demnach das Erz mit gleichen Theilen Kalihydrat und chlorsaurem Kali, wobei kein merkbares Entweichen von Osmiumsäure stattfindet. Die Temperatur darf nicht hoch steigen, und das starke Schäumen der Masse erfordert grosse Gefässe. Aus diesem Grunde und wegen der grösseren Kostspieligkeit zieht Gibbs das Verfahren von Claus dem eben beschriebenen vor. Claus selbst ist der Ansicht, dass das Schmelzen mit chlorsaurem Kali unter Umständen seine Vorzüge haben möge, dass aber der Salpeter jedem andern Oxydationsmittel vorzuziehen sei, weil er in der Glühhitze, wo die Einwirkung der Agentien auf das Erz am grössten ist, seinen Sauerstoff nur langsam verliert, und weil er eine leichtflüssige Schmelze bildet. welche die aufgeschlossenen Antheile des Erzes abspült und so das unangegriffene Erz der Einwirkung der Agentien blosslegt; ferner weil

*) Americ. Journ. of Science and Arts. 2. Ser. vol. XXXI; Journ. f. prakt. Chem. 84. 66.

**) Journ. f. prakt. Chem. 37. 483.

die leichtflüssige Schmelze mit grosser Bequemlichkeit durch Ausgiessen ohne Verlust aus dem Tiegel entfernt werden kann und man nicht, wie bei Anwendung von chlorsaurem Kali durch Aufschäumen einen Verlust an kostbarem Material zu befürchten hat. Endlich verliert das chlorsaure Kali, wie das Baryumhyperoxyd und der salpetersaure Baryt zu leicht seinen Sauerstoff, viel früher als in starker Glühhitze die energische Aufschliessung durch Oxydation beginnt.

Fremy *) sucht das Erz durch Rösten im Sauerstoffstrom von der überwiegenden Menge Osmiumsäure zu befreien, darauf schmelzt er die zurückbleibende Masse mit Salpeter und destillirt aus ihr mittelst Salpetersäure den Rest der Osmiumsäure ab. Gibbs erhielt bei Anwendung dieser Methode nur gute Resultate, wenn das ursprüngliche Erz sehr reich an Osmium war, im anderen Fall wurde durch den Röstprocess nur wenig Osmiumsäure ausgetrieben, und hält es der Verf. dann für zweckmässiger, sofort nach der von Claus empfohlenen Methode aufzuschliessen. Aus einem californischen Erz wurde durch Rösten bei Weissgluth nur wenig Osmiumsäure erhalten, während das zurückbleibende Erz in Folge des grossen Eisengehaltes zu einer krystallinischen Masse geschmolzen war.

Nach Claus ist die Methode Persoz's **), nach welcher das Osmiridium durch starkes Erhitzen bis zur Weissgluth mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Schwefel in die Sulfide übergeführt wird, worauf man mit Wasser die alkalischen Schwefelverbindungen auslaugt und die rückständige Masse mit Quecksilberoxyd erhitzt, wobei Iridiumoxyd zurückbleibt, während Osmium und Quecksilber entweichen, die am wenigsten zu empfehlende Methode, weil diese Agentien das Erz nur wenig stark angreifen und die Umwandlung der Metalle in Sulfide ihre Trennung sehr complicirt. Gibbs wendete die Methode für californisches Erz an und spricht sich nicht so absolut ungünstig darüber aus. Er fand, dass die nach der Schmelzung mit Chlorwasserstoffsäure behandelten Schwefelmetalle von kochendem Königswasser und Chlorgas bei Rothglühhitze nicht merklich, dagegen durch Schmelzen mit Kali und Salpeter sehr kräftig angegriffen wurden. Da bei dieser Oxydation ein starkes Schäumen eintritt, so kann dieselbe nur in kleinem Maassstabe ausgeführt werden. Von Genth wurde dem Verf. ein Verfahren, die Schwefelmetalle vor der Oxydation

*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 340.
**) Ebendaselbst 2. 473.

zu Metallen zu reduciren, mitgetheilt, welches bei sorgsamer Leitung des Processes gute Resultate gibt, jedoch mit Unbequemlichkeiten behaftet ist. Die Schwefelmetalle werden zu diesem Zwecke mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdampft und dann schwach geglüht. Es resultirt hierbei ein grauer, metallischer, schwammiger Rückstand, welcher nach der Methode von Claus leicht oxydirt werden kann. Die Unbequemlichkeiten, welche Gibbs dieser Methode zur Last legt, bestehen in dem Umstande, dass die Behandlung mit Schwefelsäure zwei Mal wiederholt werden muss, und dass bei der Einwirkung der oxydirenden Agentien auf die feinzertheilten Metalle durch Spritzen leicht Verluste entstehen können. Durch allmähliches Eintragen der Metalle in kleinen Portionen in das ruhig fliessende Gemenge von Kali und Salpeter und ruhiges Abwarten bis die Einwirkung vollendet ist, kann man jedoch diese Gefahr umgehen.

Wöhler's *) Methode würde nach Claus die vorzüglichste sein, wenn nicht das vorher zu unternehmende Pulvern der Erze eine penible, zeitraubende Arbeit wäre. Wöhler's Methode besteht darin, dass man über die zur Rothgluth erhitzte Mischung von Osmiridium mit Kochsalz feuchtes Chlorgas leitet. Für pulverförmige Rückstände, besonders wenn es sich um die Gewinnung von Rhodium handelt, ist dieselbe unstreitig die beste und empfehlenswertheste Methode. Hiermit stimmt auch Gibbs überein, indem er bemerkt, die fragliche Methode übertreffe alle andern an Eleganz, sie gebe bei Arbeiten in kleinem Maassstabe recht gute Resultate, wenn auch mehrere Wiederholungen des Prozesses erforderlich seien, um die völlige Ueberführung des Erzes in lösliche Form zu erzielen. Verf. glaubt, dass sich die Methode auch vortheilhaft für die Verarbeitung grösserer Mengen Erz eignen würde, wenn man sich grosser Porzellangefässe von plattgedrückt ellipsoidischer Form bedienen könnte, die an jedem Ende mit einer weiten Röhre von einigen Zoll Länge versehen sind.

Die neueste Methode der Aufschliessung stammt von Sainte-Claire-Deville und Debray; sie besteht darin, das Osmiridium mit Baryumhyperoxyd oder mit salpetersaurem Baryt aufzuschliessen. Die Anwenduug des Barytes suchen Deville und Debray mit dem Grundsatz zu motiviren: man müsse bei guten Analysen nur solche Agentien anwenden, welche durch ihre Flüchtigkeit oder die Neigung schwerlösliche Verbindungen zu bilden, aus dem Untersuchungsobject

*) Pogg. Ann. 31. 161.

entfernt werden könnten, damit dem analysirten Körper nicht durch die Methode selbst etwas Fremdartiges mitgetheilt werde.

Claus spricht sich nun aus mehreren Gründen vollkommen ungünstig über diese Methode aus; er führt an, dass die Anwendung des Barytes das ganze Verfahren unnöthig complicire, ferner ist er der Ansicht, dass bei guten Analysen der Baryt gar nicht in Anwendung kommen dürfe, weil man durch das Niederreissen von Platinverbindungen durch den schwefelsauren Baryt leicht Verluste erleide. Den Grund dieses Niederfallens von Platinverbindungen mit schwefelsaurem Baryt findet Claus in der grossen Neigung der Platinmetalle, nicht nur in Form von Chlorverbindungen, sondern auch als Sauerstoffsalze schwerlösliche Doppelsalze zu bilden; so erhielt er aus Lösungen von Platinmetallen schwefelsauren Baryt, welcher so reich an Platinverbindungen war, dass er durch dieselben gefärbt erschien.

Nach dem Vorhergehenden wird man der Methode Claus' vor Allen andern den Vorzug geben müssen. Soweit es sich um die blosse Aufschliessung der Erze handelt, stimmt auch Gibbs hiermit überein, da seine Methode erst bei der Trennung der aufgeschlossenen Erze von der Claus'schen Methode abweicht.

2. Verhalten der Platinerz-Metalle zu Reagentien.

a. Verhalten des Osmiums zu Reagentien. Eine Lösung von Kalium-Osmiumsesquichlorür hat eine prachtvoll tief kirschrothe Farbe und verhält sich in folgender Weise zu Reagentien:

1) Aetzkali bewirkt sogleich einen braunröthlichen Niederschlag von Sesquioxydulhydrat, welcher zum Theil in Kali löslich ist. Beim Kochen fällt der grösste Theil dunkler gefärbt heraus. (Claus.)

2) Aetzammoniak verhält sich ähnlich. Es bildet einen Niederschlag von ammoniakhaltigem Hydrat, welches sich nach Claus, unter wahrscheinlicher Bildung einer copulirten Base, im Ueberschuss von Ammoniak löst.

3) Kohlensaures Kali wirkt wie Aetzkali. (Claus.)

4) Durch salpetersaures Silberoxyd wird alles Osmium in Form eines schmutzig graubraunen, in Ammoniak löslichen Niederschlages ausgefällt. (Claus.)

5) Gerbsäure reducirt die Lösung unter Blaufärbung zu Chlorür (Cl.).

6) Bei längerem Erhitzen mit Weingeist unter Zusatz von etwas Salzsäure färbt sich die Lösung violettblau (Reduction). (Claus.)

7) Schwefelwasserstoff fällt ein braunschwarzes Sulfuret, wahrscheinlich Os_2S_3. (Claus.)

8) Schwefelammonium fällt ebenfalls im Ueberschuss unlösliches Sulfuret. (Cl.)

9) Osmium in Form von Osmiumsäure wird durch salpetrigsaures Kali ungemein leicht zu osmigsaurem Kali reducirt, welches sich in granatrothen Krystallen abscheidet. Da die Lösung sich ohne Zersetzung eindampfen lässt, so vermeidet man auf diesem Wege am besten Verluste, welche bei Anwendung anderer Methoden leicht aus der Flüchtigkeit der Osmiumsäure entstehen. In Berührung mit Papier, Staub oder andern organischen Körpern erleidet das osmigsaure Kali eine Zersetzung unter Abscheidung von braunem Sesquioxyd. Das salpetrigsaure Kali übt auf Kalium-Osmiumchlorid keine merkliche Einwirkung aus. (Gibbs.)

b. Verhalten des Rutheniums zu Reagentien.

1) Sowohl das freie Sesquichlorid, als die Verbindung mit Chlorkalium oder Salmiak nimmt durch salpetrigsaures Kali eine orangegelbe Farbe an, ohne einen Niederschlag zu bilden. Ruthenchlorid verhält sich ebenso, wenn auch die Reaction langsamer ist und meist erst beim Erhitzen eintritt. Es bildet sich ein in Alkohol und Wasser leicht lösliches Doppelsalz, welches durch einen andauernden Strom von Schwefelwasserstoff gefällt werden kann; auch Schwefelammonium bewirkt einen Niederschlag, welcher aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Wenn man zu einer mit kohlensaurem Kali alkalisch gemachten Lösung einige Tropfen farbloses Schwefelammonium setzt, so entsteht eine prächtige Carmoisinfarbe, welche von keinem anderen Metalle der Platingruppe hervorgebracht wird. Ist die Menge des Ruthens gering, oder ist ein grosser Ueberschuss der anderen Metalle vorhanden, so verdampft man zur Trockne, zieht mit wenig absolutem Alkohol aus und prüft das Filtrat direct mit Schwefelammonium. (Gibbs.)

Carey Lea *) konnte die eben beschriebene Reaction mit Schwefelammonium nicht erhalten.

2) Barytwasser gibt mit Ruthenium-Ammon-Sesquichlorür in der Kälte sogleich einen Niederschlag, Ruthen-Salmiak dagegen gibt erst beim Erhitzen eine Braunfärbung und Trübung, welche jedoch durch neuen Zusatz von Barytwasser wieder gelöst wird. (Car. Lea.)

Als sehr charakteristisch für Ruthensesquichlorür beschreibt Car. Lea folgende Reaction: Zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 95. 354.

von unterschwefligsaurem Natron setzt man einige Tropfen Ruthensesquichlorür. Die Lösung nimmt hierdurch eine so intensiv purpurrothe Farbe an, dass man mit Hülfe dieser Reaction noch $1/100000$ des Ruthensalzes erkennen kann. Gegenwart von Iridium hindert diese Reaction nicht und der Verf. empfiehlt dieselbe daher, um in diesem die kleinste Beimengung von Ruthenium zu finden. Car. Lea führt übrigens an, dass die Empfindlichkeit dieser Reaction doch gewisse Grenzen habe, so sei bei einem Verhältnisse von 1 Thl. Ruthensesquichlorid auf 500 Thle. Iridiumsalmiak die hervorgebrachte Färbung nicht mehr rosa, sondern orange. Mittelst der bekannten Reactionen von Schwefelcyankalium und Bleizucker kann man Ruthen schon bei einem Verhältnisse von 1 Thl. Ruthensalz auf 50 Thle. Iridiumsalz nicht mehr erkennen. Wie Claus schon beobachtet hat, zersetzen sich die Lösungen von Ruthensesquichlorür in verdünntem Zustande leicht unter Abscheidung von Ruthensesquioxydul; will man sich daher vor der Gefahr geringe Ruthenmengen zu übersehen, schützen, so muss man die zu prüfende Lösung kurz vor der Anwendung mit etwas Salzsäure kochen, mit Ammon übersättigen und sogleich das unterschwefligsaure Natron zusetzen. (Car. Lea.)

3) Tetrathionsäure fällt Ruthenchlorid beim Kochen in saurer Lösung braun, während ammoniakalische Lösung gelb gefärbt wird. Ruthensesquichlorid wird beim Kochen entfärbt und später grau getrübt. (Car. Lea.)

4) Verdünnte Lösungen von Ruthensesquichlorid werden beim Kochen mit Zinnchlorür farblos, concentrirte gelblich. Unterschied von Iridiumsesquichlorür. (Car. Lea.)

5) Zu wässerigem Ammon setzt man so lange Chlorzink bis der Geruch des ersteren beinahe verschwunden und etwas Zinkoxyd ungelöst geblieben ist. Eine Lösung von Ruthenchlorid wird durch diese Mischung rosenroth, eine Lösung von Ruthensesquichlorid braun gefällt. Der Niederschlag ist Zinkoxyd, welches durch mit niedergerissenes Salz gefärbt erscheint. (Car. Lea.)

6) Kaliumeisencyanid in Natronlauge gelöst färbt Ruthensesquichlorür hellgelb, Ruthenchlorid mehr weingelb. (Car. Lea.)

7) Vermischt man eine Lösung des Schlippe'schen Salzes mit gleichem Volum Ammon, so erzeugt diese Lösung mit Ruthensesquichlorür beim Kochen einen schwärzlichen Niederschlag, während eine kochende Lösung von Ruthenchlorid mit einem Tropfen des Reagens eine gelbe durchsichtige Flüssigkeit, mit einer grösseren Menge des-

selben dagegen schon bei gelindem Erwärmen einen ziegelfarbigen Nieschlag erzeugt. (Car. Lea.)

c. Verhalten des Iridiums zu Reagentien.

1) Kalium oder Ammonium-Iridiumchlorid wird durch salpetersaures Kali sogleich olivengrün gefärbt; nimmt man die Reaction in heisser Lösung vor, so krystallisirt beim Erkalten Iridium-Kalium- oder Iridium-Ammoniumsesquichlorid aus. $2\,(KCl + IrCl_2) + KO, NO_5 = 3\,KCl, Ir_2Cl_3 + NO_4$. Wenn man aber einen Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali anwendet, die Lösung kocht oder freiwillig verdunsten lässt, so geht die grüne Farbe in eine gelbe über und es scheidet sich bei weiterem Kochen ein Theil des Iridiums als ein schweres, schweeweisses Pulver aus; das Pulver ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem nur spärlich löslich und wird von kochender Salzsäure fast gar nicht angegriffen. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natron erhält man ein gelbes Doppelsalz, welches selbst beim Kochen mit Schwefelalkalien keinen Niederschlag gibt. (Gibbs.)

2) Barytwasser lösst den Iridiumsalmiak schnell zu einer farblosen Flüssigkeit und gleichzeitig bildet sich ein olivengrüner Niederschlag. Erwärmt man das Filtrat von diesem Niederschlag, so färbt es sich dunkel olivengrün und dann plötzlich isabellfarbig, während ein dicker, blass graugelber oder gelblichbrauner Niederschlag sich ausscheidet. Der olivengrüne Niederschlag löst sich in Säuren mit olivengrüner Farbe unter Hinterlassung eines schweren schwarzen Pulvers; der gelbbraune löst sich frisch bereitet ebenfalls mit olivengrüner, bei 100° getrocknet aber mit blauer Farbe. Dieselbe Farbe nimmt er auch an, wenn er trocken mit Kalilauge übergossen wird. (Car. Lea.)

3) Durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird Iridiumsalmiak entfärbt. (Car. Lea.)

4) Iridchlorid wird beim Kochen mit Tetrathionsäure entfärbt, Iridsesquichlorür wird in saurer Lösung durch das gleiche Reagens weinroth gefärbt, in ammoniakalischer jedoch nicht verändert. (Car. Lea.)

5) Mit Zinnchlorür gibt Iridsesquichlorür einen Niederchlag, der sich in Kali löst und sich bei nachherigem Kochen mit Lederfarbe wieder ausscheidet. Unterschied von Ruthensesquichlorür. (Car. Lea.)

6) Eine ammoniakalische Lösung von Zinnchlorid gibt mit Iridsesquichlorürlösungen einen blass ledergelben, mit Iridchloridlösungen einen feuerrothen Niederschlag. (Car. Lea.)

7) Eine Lösung von Kaliumeisencyanid in Natronlauge färbt eine ammoniakalische Iridsesquichlorürlösung glänzend gelb, im Kochen tief

weinroth, die saure Lösung dagegen ist grün, kochend olivengrün. (Car. Lea.)

8) Iridsesquichlorür gibt mit Schlippe'schem Salz und gleichem Volum Ammon versetzt, einen ziegelfarbigen Niederschlag. — Iridchlorid wird entfärbt und gibt beim Kochen einen ziegelbraunen Niederschlag. (Car. Lea.)

d. Verhalten des Palladiums zu Reagentien.

1) Nach Fischer bildet sowohl Palladiumchlorür als auch Palladiumchlorid mit salpetrigsaurem Kali ein in Wasser lösliches, durch Alkohol fällbares Doppelsalz.

2) Palladiumchlorür gibt mit Barytwasser einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. (Car. Lea.)

3) Durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron färbt sich Palladiumchlorür kalt citronengelb, beim Kochen schnell braun. (Car. Lea.)

4) Tetrathionsäure färbt eine verdünnte Palladiumchlorürlösung in der Kälte braun, in einer weniger verdünnten bewirkt sie einen braunen Niederschlag. Unterscheidung von Ruthen, Iridium, Platin. (Car. Lea.)

5) Schwefelsaures Chinin erzeugt in Palladiumchlorür einen lederfarbigen Niederschlag. Unterschied von Ruthen und Iridium. (Car. Lea.)

6) Palladiumchlorür als Ammoniakdoppelsalz angewendet gibt mit einer Lösung von Schlippe'schem Salz mit einem gleichen Volum Ammon versetzt, einen schwarzbraunen Niederschlag.

e. Verhalten des Rhodiums zu Reagentien.

1) Rhodiumsesquichlorid wird durch salpetrigsaures Kali beim Erhitzen gelb. Beim Kochen oder Verdampfen scheidet sich ein Theil des Rhodiums in Form eines orangegelben, in Wasser sehr schwer, in Salzsäure leicht löslichen krystallinischen Pulvers aus. Ein anderer Theil bleibt in Lösung und kann durch Zusatz von Weingeist gefällt werden. Aus beiden Salzen fällen Schwefelalkalien im Ueberschuss lösliches, durch Salzsäure wieder vollkommen fällbares Sulfuret. (Gibbs.)

2) Barytwasser fällt Rhodiumsesquichlorür sofort als hellen, im Ueberschuss von Barytwasser leicht löslichen Niederschlag. Unterschied von Ruthenchlorid. (Car. Lea.)

3) Rhodiumsesquichlorür wird durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron strohgelb gefärbt. (Car. Lea.)

f. Verhalten des Platins zu Reagentien.

1) Platin wird in Form von Kalium- oder Ammoniumdoppelsalz durch salpetrigsaures Alkali nicht wesentlich verändert. (Gibbs.)

2) Barytwasser äussert auf Platinchlorid in der Kälte kaum eine Wirkung, beim Erwärmen fällt aus der gelb bleibenden Lösung ein schmutzig weisser Bodensatz. (Car. Lea.)

3. Durch eine mit Ammon versetzte Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird aus Platinchlorid anfangs Platinsalmiak gefällt, dann entsteht eine gelbe, bei weiterem Kochen farblose, schliesslich tief weinrothe Lösung. (Car. Lea.)

4) Tetrathionsäure ertheilt einer Lösung von Platinchlorid eine weinrothe Färbung. (Car. Lea.)

5) Schlippe'sches Salz, ohne Ammoniak angewendet, fällt aus Platinchlorid in der Kälte einen ziegelbraunen Niederschlag.

3. Trennung der Metalle der Platingruppe.

Nach Claus verfährt man also:

Die Ruthenlösung A (siehe Claus' Methode der Aufschliessung p. 118) wird mit sehr verdünnter Salpetersäure vorsichtig neutralisirt. Unter starkem Aufbrausen durch Entweichen von Stickoxydgas fällt ein reichlicher sammtschwarzer Niederschlag b, während ein starker Geruch nach Osmiumsäure diese Operation, besonders beim Arbeiten mit grossen Mengen, zu einer höchst unangenehmen macht. Wenn sich derNiederschlag b abgesetzt hat, so wird die klare Flüssigkeit a abgegossen und der Niederschlag, welcher aus Osmiumoxydhydrat $OsO_2, 2HO$ und etwa 15—20 Proc. Ruthensesquioxydul besteht, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen.

Aus diesem Niederschlage kann man das schöne rothe Ruthensalz mit geringer Mühe erhalten. Claus erhielt 240 Grm. des Niederschlags b und aus diesem etwas mehr als 30 Grm. Ruthenoxydulhydrat. Zu diesem Behufe wird derselbe, um ihn von Osmium zu trennen, in einer Retorte mit grosser Vorlage, welche wegen der giftigen Eigenschaften der leicht flüchtigen Osmiumsäure luftdicht angepasst sein muss, mit 2 Pfund Salzsäure und 3 Pfund Salpetersäure destillirt. Die Destillation, welche man am besten im Winter ausführt um mit Schnee kühlen zu können, wird langsam und vorsichtig geleitet bis der Rest in der Retorte dickflüssig geworden und die meiste Säure abdestillirt ist. Der Rückstand in der Retorte besteht dann aus $RuCl_2$ mit geringen Antheilen Ru_2Cl_3, kann aber auch noch Spuren von Osmium enthalten. Um sich von der Abwesenheit des Osmiums

zu überzeugen erhitzt Claus eine Probe in einem Platinlöffelchen und hält den glühenden Rest alternativ in den oxydirenden und nichtoxydirenden Theil einer Weingeistflamme. Zeigt sich ein momentanes, sehr starkes Leuchten in der Oxydationsflamme, so ist noch Osmium vorhanden und die Destillation mit Salz- und Salpetersäure muss so oft wiederholt werden, bis das Ausbleiben dieser Erscheinung die Abwesenheit allen Osmiums in der Ruthenverbindung anzeigt.

Das nun osmiumfreie Ruthenchlorid löst man in der Retorte in einer möglichst geringen Menge siedenden Wassers, fügt etwas Salmiak hinzu und lässt erkalten. War Ruthensesquichlorür in dem Chlorid, so scheidet es sich nach längerem Stehen als braunes Doppelsalz $2\,NH_4Cl + Ru_2Cl_3$ aus, während das Chlorid mit tief kirschrother Farbe in Lösung bleibt. Nachdem man das braune Salz entfernt hat, löst man viel Salmiakpulver in der erhitzten Chloridlösung, worauf sich dann beim Erkalten das Ruthenchlorid in Verbindung mit Salmiak als tief rothes Krystallmehl abscheidet. Da die Mutterlauge noch viel Salz enthält, so wird sie rasch eingedampft, wobei sich schon in der Siedhitze das Salz grösstentheils als Krystallmehl ausscheidet. Auf einem Filter gesammelt wird das Ganze nun mit Weingeist ausgewaschen und so der Salmiak entfernt. Will man jede Spur braunes Salz entfernen, so übergiesst man mit wenig Wasser, so dass noch ein geringer Antheil ungelöst bleibt, man lässt einige Zeit stehen, giesst die sehr concentrirte Lösung ab und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung. Man erhält nun grössere octaëdrische Krystalle, welche dem rothen Rhodiumsalze $3\,NH_4Cl + Rh_2Cl_3$ zum Verwechseln ähnlich sehen; wird es jedoch geglüht, so erhält man das schönste reinste Ruthenium in Form eines lockeren, leichten silberweissen Ruthenschwammes.

Die Flüssigkeit a, aus welcher durch Salpetersäure das Gemenge von OsO_2 und Ru_2O_3 gefällt worden ist, enthält noch grössere Mengen von Ruthenoxyd, Ruthenhypersäure neben viel freier Osmiumsäure. Um nun das Osmium zu trennen destillirt man die Lösung mit ein paar Pfund Salzsäure. Man setzt das Destilliren so lange fort, bis alles Osmium entwichen ist und die Lauge in der Retorte eine rothe Farbe angenommen hat. Die Lauge wird jetzt concentrirt und durch Auskrystallisirenlassen von dem grössten Theil des Salpeters befreit, darauf zur Trockene verdampft; das trockene Salz wird wieder gelöst und das Ruthen durch Schwefelammonium unter Zusatz etwas freier Säure gefällt. Durch Glühen kann man das Schwefelruthen in Ruthenoxyd oder durch Behandeln mit Salpetersäure in schwefelsaures Ruthen-

oxyd überführen. Aus dem ursprünglichen Ruthenauszug gewinnt man das Ruthen nach der eben beschriebenen Methode.

Zur Darstellung des Osmiums unterwirft man alle durch Destillation gewonnenen osmiumsäurehaltigen Flüssigkeiten der Destillation, wobei die Osmiumsäure viel früher übergeht als die Salpeter- und Salzsäure und man im Destillat eine concentrirte Lösung von OsO_4 mit geringen Mengen der anderen Säuren verunreinigt erhält. Diese Lösung kann man entweder direct mit Schwefelwasserstoff fällen oder die Osmiumsäure durch Aetzkali und Alkohol in osmigsaures Kali überführen dann Salmiakpulver hinzuthun, wobei der grösste Theil des Osmiums als isabellgelbes Osmamid-Chlorammonium (die Chlorverbindung der Osmiumbase) ausgefällt wird. (Fremy.)

Claus bemerkt noch, dass man bei dem eben beschriebenen Schmelzverfahren nicht zu fürchten hat, in die alkalische Ruthenlösung auch Iridium übergehen zu sehen. Ruthen und osmiumreiche Erze theilen nämlich dem Schmelzproducte kein basisch-iridiumsaures Kali mit, während ruthen- und osmiumarme Erze, namentlich die körnigen, der Schmelze so viel Iridium als iridiumsaures Kali mittheilen können, dass dieselbe eine grünliche, ja sogar tiefblaue Lösung gibt. Aus diesem Grunde erscheint es auch nicht räthlich, dem schwarzen Pulver B durch öfter wiederholte Schmelzungen alles Ruthen und Osmium entziehen zu wollen; das durch die ersten Schmelzungen schon sehr ruthen- und osmiumarme Pulver würde hierbei leicht Iridium an die Schmelze abgeben. Man gewinnt daher aus diesem Pulver das Ruthen und Iridium auf folgende Weise. Man unterwirft B mit einem Ueberschuss von Königswasser der Destillation, wobei das Osmium als Osmiumsäure übergeht, und die anderen Metalle bis auf die unlöslichen Verbindungen von Rhodium, Platin, etwas Iridiumoxyd, und einen geringen Rest unaufgeschlossenen Erzes sich auflösen. Sobald die Lösung nicht mehr nach Osmiumsäure riecht, wird sie in Porzellanschalen stark eingeengt und einige Zeit zum Erkalten hingestellt. Das meiste Iridium scheidet sich als schwarzes Krystallpulver von Kalium-Iridiumchlorid aus. Die concentrirte Mutterlauge wird von dem Iridiumsalz durch Filtriren getrennt und etwas Salmiak zugesetzt, wodurch der letzte Rest des Iridiums als Ammonium-Iridiumchlorid ausgeschieden wird, während das Ruthen in Lösung bleibt. Es wird filtrirt, nachdem man längere Zeit hat stehen lassen und nun dieser letzten Mutterlauge viel Salmiakpulver zugesetzt. Nach einiger Zeit gesteht die Masse zu einem braunen Brei von Krystallmehl, welches auf einem Filter gesammelt, erst mit Salmiaklösung, dann mit Weingeist ausgewaschen, fast reines braunes

Ruthensalz zurücklässt. Claus gewann auf diese Weise noch 30 Grm. $2 NH_4Cl + Ru_2Cl_3$ und 450 Grm. $KCl, IrCl_2$. Dieses Iridiumsalz enthält noch etwas Ruthen, welches durch fractionirte Lösung davon getrennt werden kann und etwas Platin.

Claus bespricht schliesslich noch die Gewinnung des Rhodiums aus den rhodiumreichen Rückständen, nämlich dem schwarzen Metallpulver, welches aus den Mutterlaugen der bearbeiteten Platinerzlösungen durch Fällen mit Eisen gewonnen wird. Nach Deville und Debray werden diese Rückstände durch Schmelzen mit Blei und Bleiglätte gereinigt. Die Platinmetalle legiren sich mit dem Blei, welches durch verdünnte Salpetersänre ausgezogen werden kann, während die Unreinigkeiten, d. h. die anderen beigemischten Mineralkörper, in die Bleischlacken gehen. Diese Reinigungsmethode empfiehlt Claus angelegentlich; indem er sie für weit besser als die von ihm selbst vorgeschlagene erklärt; dagegen hält er die Aufschliessung mit Baryumhyperoxyd oder salpetersaurem Baryt für unpraktisch und im Princip verfehlt, weil das auf diese Weise entstehende Rhodiumoxyd in Säuren vollkommen unlöslich sei. Claus empfiehlt hier die oben schon beschriebene Methode Wöhler's. Das Rhodium in feinzertheiltem Zustande wird nämlich von allen Platinmetallen am leichtesten angegriffen; aus einer Mischung von viel Iridium mit wenig Rhodium erhält man daher bei Anwendung dieser Methode eine an Rhodium reichere Lösung, als den gegenseitigen Mengenverhältnissen beider Metalle entspricht; so kann ein Rückstand, welcher 10 Proc. Rhodium enthält, eine 30procentige Lösung geben. Dieselben Rückstände, welche, mit Schmelzmitteln behandelt, keine Spur Rhodium erkennen lassen, enthalten häufig geringe Mengen dieses Metalles, welche sich nach Wöhler's Methode leicht gewinnen lassen. Bei Ausführung der Wöhler'schen Methode wendet man am besten grössere Porzellanröhren an und lässt einen starken Strom feuchten Chlorgases bei nicht zu starker Hitze einwirken. Schmilzt das Gemenge von Metallpulver und Kochsalz zu Anfang der Operation, so senkt sich das Metall zu Boden und wird so der Einwirkung des Chlors entzogen. Die gewonnenen Lösungen muss man mit etwas Salpetersäure erhitzen, um das Iridiumsesquichlorür in Chlorid zu verwandeln, da das mit dem Rhodiumsalz isomorphe Sesquichlorür sich nicht von demselben trennen lässt. Durch fractionirte Fällung mit Salmiakpulver wird endlich das Iridiumsalz von dem Rhodiumsalze getrennt. Claus betont die fractionirte Fällung, weil Deville und Debray durch Lösung des zur Trockne eingedampften Salzgemenges in Salmiaklauge, beide Metalle zu trennen

versuchen. Hat sich aber nach Claus einmal das Rhodiumsalz ausgeschieden, so wird es in Salmiakwasser bedeutend unlöslicher und haftet auch dem Iridiumsalze stärker an, welcher Umstand die Anwendung einer grossen Salmiakmenge nöthig macht.

Gegen diese Methode wendet Gibbs*) ein, dass die Trennung des Osmiums und Rutheniums durch die grosse Menge der, zur Lösung der auflöslichen Theile erforderlichen Flüssigkeit, und die daraus folgende Nothwendigkeit sehr grosse Retorten anwenden zu müssen, unbequem werde und dass man sich ferner nicht genügend vor den Dämpfen der Osmiumsäure schützen könne. Gibbs bringt daher folgende Methode in Vorschlag:

Man kocht die geschmolzene, zerkleinerte Masse in einem eisernen Gefässe so lange mit Wasser, dem ein Zehntel seines Volums Weingeist zugesetzt wird, bis die Masse vollkommen zertheilt erscheint. Bei diesem Process wird das osmiumsaure Kali zu osmigsaurem Kali reducirt, das ruthensaure Kali wird gänzlich zerlegt und das Ruthenium als schwarzes Oxydgemenge abgeschieden. Nachdem man die Flüssigkeit mit dem leichten Bodensatze abgegossen hat, wird der Rückstand nochmals mit Alkohol und Wasser gekocht und nach einigem Stehen abgegossen.

Durch diese Behandlungsweise erhält man 1) eine Lösung von osmigsaurem Kali; 2) eine grosse Menge schwarzer Oxyde und 3) einen Rest unzersetzten Erzes in Form eines schweren groben Pulvers. Dieses letztere wird nun wieder mit Kali und Salpeter aufgeschlossen und nach der eben angegebenen Methode weiter behandelt. Die klare Lösung des osmigsauren Kalis wird nun mit einem Heber abgezogen und die schwarzen Oxyde, welche noch einen Theil des im Erze enthaltenen Osmiums zurückhalten, mit heissem Wasser und Alkohol ausgewaschen, darauf in einer geräumigen tubulirten Retorte durch einen Sicherheitstrichter allmählich mit starker Chlorwasserstoffsäure übergossen. Durch sehr heftige Reaction, welche hierbei eintritt, wird so viel Hitze entbunden, dass ein Theil der Osmiumsäure ohne weiteres Erwärmen überdestillirt. Die sehr dicht angepasste Vorlage wird mittelst weiter Abzugsröhren (um ein Verstopfen derselben zu verhüten) mit 2 oder 3 doppelhalsigen Flaschen, welche eine starke Kalilösung und etwas Alkohol enthalten, verbunden und, nachdem die Einwirkung in der Retorte aufgehört hat, wird die Destillation durch Erhitzen auf

*) Americ. Journ. of Sciences and Arts. 2 Ser. Vol. XXXI; Journ. f. prakt. Chem. 84. 68.

dem Sandbade so lange fortgesetzt, bis die im Retortenhals condensirte Osmiumsäure in Tropfen in die Vorlage abgeflossen ist. Sobald die Retorte abgekühlt ist, nimmt man die Vorlage ab und verschliesst sie fest mit einem Kork; hierauf treibt man die condensirte Osmiumsäure durch Erhitzen der Vorlage im Wasserbad in die doppelhalsigen Flaschen, vereinigt ihren Inhalt mit der direct durch Schmelzen erhaltenen Lösung von osmigsaurem Kali, verdampft und stellt zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Auf diesem Wege erhält man das osmigsaure Kali in Krystallen, welche in Salzlösungen so schwerlöslich sind, dass man die Mutterlauge als werthlos wegwerfen kann.

Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit, welche Eisen, Palladium, Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium nebst Spuren von Osmiumsäure enthält, wird, um diese letzere zu entfernen, so lange, mit Wasser und Salzsäure versetzt, eingedampft bis sich kein Geruch nach Osmiumsäure mehr bemerklich macht. Man setzt hierauf eine kalte, gesättigte Chlorkaliumlösung zu, wodurch Eisenchlorid und Palladiumchlorid gelöst werden, während die Chloride von Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium in Form unlöslicher Doppelsalze zurückbleiben. Gibbs führt nicht an, auf welche Weise er die Trennung dieser Metalle bewerkstelligt hat, sondern begnügt sich mit der Angabe, dass die Doppelsalze zuerst mit einer gesättigten Clorkaliumlösung, darauf mit einer Salmiaklösung ausgewaschen werden.

In einer späteren Abhandlung*) beschreibt der Verf. die Trennung der ausgewaschenen Doppelchloride auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens zu salpetrigsauren Alkalien und ihrer verschiedenen Löslichkeit folgendermaassen.

Platin von Iridium. Die Kaliumdoppelchloride $KCl,PtCl_2$ und $KCl,IrCl_2$ werden fein zerrieben, mit 3 Volum kochendem Wasser übergossen und vorsichtig so lange verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kali zugesetzt, bis die Lösung tief grün erscheint; die Flüssigkeit wird durch Zusatz von kohlensaurem Kali neutral erhalten. Die grüne Lösung wird abgegossen und die Behandlung mit salpetrigsaurem Kali fortgesetzt bis sich die Lösung nicht mehr grün färbt. Aus der grünen Lösung erhält man durch Abdampfen Krystalle von $3\,KCl + Ir_2Cl_3 + 6\,HO$, welche sich durch Umkrystallisiren von der letzten Spur Platin befreien lassen. Die Anwendung von salpetrigsaurem Natron hat den Vortheil, dass, im Falle ein Ueberschuss von Nitrit angewendet wurde, das ent-

*) Americ. Journ. of Science and Arts 34, p. 341; Journ. f. prakt. Chem. 91. 191.

stehende Doppelsalz durch Salzsäure leicht in $NaCl,IrCl_2$ übergeführt werden kann; durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Natron zu der mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung kann man dann leicht das Doppelsalz $3\ NaCl + Ir_2Cl_3 + 24\ HO$ wieder herstellen. Das Iridiumsalz ist vollkommen platinfrei, während dagegen dem Rückstand noch etwas Iridium anhaftet. Sind ausser Platin noch andere Metalle zugegen, so erleidet die Methode eine Modification: Man verfährt wie vorhin um den grössten Theil des Platins abzuscheiden und kocht die filtrirte Lösung mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron bis sie gelb geworden ist. Hierauf wird vorsichtig Schwefelnatrium zugesetzt bis der entstandene Niederschlag von Schwefelplatin sich theilweise wieder gelöst hat, und mit Salzsäure schwach angesäuert. Dss Platinsulfid wird hierdurch gefällt, es wird mit heissem Wasser ausgewaschen und durch Kochen mit Salzsäure das $3\ NaCl + Ir_2Cl_3$ in $NaClIrCl_2$ übergeführt. Die Lösung desselben wird verdampft, mit starker Salmiaklösung gefällt und ausgewaschen. Der Iridiumsalmiak, der auf diesem Wege gewonnen wird, liefert chemisch reines Iridium.

P l a t i n v o n R u t h e n i u m. Während eine oberflächliche Trennung beider Metalle einfach durch Behandeln ihrer Doppelchloride mit einer concentrirten, kalten Lösung von Chlorkalium erreicht werden kann, wobei jedoch in die Lösung des Ruthensalzes immer Platinspuren übergehen und in dem zurückbleibenden Platinsalz stets noch Ruthen enthalten ist, erfordert die vollständige Trennung beider Metalle ein ziemlich weitläufiges Verfahren. G i b b s verwandelt die nach soeben angegebener Methode erhaltene Lösung von Kalium-Ruthenchlorid durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali in das gelbe Doppelsalz, verdampft im Wasserbade zur Trockne und kocht aus dem Rückstand das leichtlösliche Ruthensalz mit Alkohol aus. Diese Lösung enthält noch etwas Platin; sie wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, die rothe Lösung des Kalium-Ruthenchlorides mit einem Ueberschuss von Salmiak zur Trockne verdampft, nochmals gelöst und verdampft, und endlich die trockene Masse mit kaltem Wasser behandelt. Im Rückstand hat man ein Gemisch von $KCl, RuCl_2$ und $NH_4Cl, RuCl_2$, welches in heissem Wasser gelöst und mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung gekocht wird. Zur Trockne verdampft bleibt $2\ NH_3,RuCl + 3\ HO$; in Wasser gelöst gibt diess mit Sublimat einen schönen gelben, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen krystallinischen Niederschlag von $2\ NH_3,RuCl + HgCl$, welchen man durch Umkrystallisiren leicht von Platin frei erhalten kann. Beim Glühen hinterlässt

derselbe reines silberweisses Ruthenium. Wenn Ruthensesquichlorür vorhanden ist, so muss dieses durch Behandeln mit salpetrigsaurem und kohlensaurem Kali, wie oben angegeben, in $RuCl_2,KCl$ übergeführt werden.

Iridium von Ruthenium. Die Lösung beider Metalle wird mit salpetrigsaurem Natron und kohlensaurem Natron gekocht bis die Lösung orangefarben erscheint, man fügt darauf in kleinen Mengen Schwefelnatrium zu bis zur Lösung eines Theils des gefällten Ruthens, kocht kurze Zeit und fügt nach vollständigem Erkalten vorsichtig Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Das gefällte Schwefelruthen wird mit heissem Wasser ausgewaschen und im Filtrat, welches kein Ruthen mehr enthält, das Iridium durch Behandeln mit Salzsäure und Salmiak in Iridium-Ammoniumchlorid übergeführt. Durch Erhitzen des ausgewaschenen Schwefelruthens sammt dem Filter mit concentrirter Salzsäure, Salmiak und allmählich zugesetzter Salpetersäure wird dasselbe gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und durch Auswaschen mit concentrirter Salmiaklösung das $NH_4Cl, RuCl_2$ in reinster Form erhalten. Dieses wird, wie oben gezeigt, in $2\,NH_3, RuCl + HgCl$ übergeführt und aus dieser Verbindung durch Glühen im Wasserstoffstrom reines Ruthen gewonnen.

Der Verfasser beschreibt noch folgende Trennung des Iridiumchlorids vom Ruthenchlorid, welche so genaue Resultate liefert, dass er dieselbe zu quantitativen Bestimmungen empfiehlt. Die Lösung beider Chloride wird mit überschüssigem salpetrigsaurem und kohlensaurem Kali gekocht, zur Trockene verdampft und das Ruthenium-Kali-Doppelnitrit mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Kali-Iridium-Doppelnitrit bleibt unlöslich zurück und wird mit Salmiaklösung in Iridiumsalmiak verwandelt.

Durch Schmelzen mit Kali und Salpeter lässt sich eine Trennung des Iridiums vom Ruthenium nicht erreichen, weil mit dem ruthensauren Kali immer auch Iridium in Lösung geht.

Iridium von Rhodium. Die Trennung kleiner Rhodiummengen von Iridium, für welche sich die Claus'sche Methode als unzulänglich erwiesen hat (Gibbs), gelingt nach demselben Verfahren, welches für die Trennung des Iridiums vom Ruthenium empfohlen wurde. Das Schwefelrhodium verwandelt man auf dieselbe Art wie das Schwefelruthen in Ammonium-Rhodiumsesquichlorür, wäscht mit einer kalten, gesättigten Salmiaklösung aus und verwandelt das umkrystallisirte Salz schliesslich in $5\,NH_3, Rh_2Cl_3$, welches frei von Iridium erhalten wird.

Rhodium von Ruthenium. Man behandelt wie bei der Trennung des Platins vom Ruthen mit salpetrigsaurem Kali und extrahirt mittelst Alkohols das Ruthensalz; ungelöst bleibt das Doppelnitrit von Kali und Rhodium zurück. Dieses kann man nun entweder mit einem Ueberschuss von Salmiak glühen, wobei metallisches Rhodium mit Chlorkalium zurückbleibt, oder man kann in heisser Salzsäure lösen und in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelalkalimetall das Rhodium als Schwefelrhodium fällen, welches wie oben weiter behandelt wird. Die Behandlung mit salpetrigsaurem Kali kann man, um die letzten Ruthenspuren zu entfernen, zweimal wiederholen.

Osmium kann man durch Verflüchtigen leicht von allen übrigen Platinmetallen trennen.

Palladium wird am besten durch das gewöhnliche, auf der Leichtlöslichkeit seiner Alkalidoppelsalze in Chloralkalimetalllösungen beruhende, Verfahren getrennt.

Die Trennung sämmtlicher Metalle der Platingruppe mit Ausnahme des Osmiums und Palladiums. Auf Grundlage des beschriebenen Verhaltens der Metalle der Platingruppe schlägt Gibbs folgende Trennungsmethode vor: Die Chloride werden mit ihrem 4- bis 5-fachen Volumen kochenden Wassers in einer tiefen Porzellanschale übergossen und mit dem halben Gewichte salpetrigsaurem und etwas kohlensaurem (bis zu alkalischer Reaction) Natron durchgerührt. Diese Operation wird wiederholt, so lange das Filtrat sich noch grün färbt. Der Rückstand besteht dann im Wesentlichen aus Eisenoxyd und Erzbeimengungen, während im Filtrat die Sesquichlorüre des Iridiums und Rhodiums, Chlorid und Chlorür des Rutheniums, endlich Platinchlorid enthalten ist. Das letztere scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil mit etwas Iridiumkaliumchlorid in Krystallen aus.

Das Filtrat kocht man mit salpetrigsaurem Natron bis es eine helle Orangefarbe angenommen hat, fällt mit Schwefelnatrium und säuert schliesslich mit Salzsäure schwach an. Man filtrirt und behandelt das Filtrat noch einmal nach der angegebenen Methode, wobei noch ein kleiner Theil Sulfide erhalten wird. Aus diesem zweiten Filtrat, welches nur noch Iridium enthält, gewinnt man das letztere nach einer beliebigen Methode.

Die ausgewaschenen Schwefelmetalle werden nun in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und darauf mit Wasser aufgenommen. Um die Sulfate zu beseitigen, fällt man durch Zink und behandelt die fein zertheilten Metalle nach dem Auswaschen und

Trockenen, nachdem man sie mit Chlorkalium gemischt hat, in niederer Rothgluth mit Chlorgas. Mittelst salpetrigsauren Kalis werden die erhaltenen Doppelchloride in Doppelnitrite verwandelt. Diese zieht man mit Alkohol aus, welcher alles Ruthensalz löst und die Doppelnitrite des Platins und Rhodiums zurücklässt. Das Ruthensalz kann man dann, wie oben gezeigt, in die Ammoniumbasis überführen und überhaupt nach der beschriebenen Methode reines Ruthen daraus erhalten. Durch Behandeln der Doppelnitrite mit Salzsäure, mehrmaliges Auflösen in Wasser mit darauffolgendem Eindampfen zur Trockene, führt man das Rhodium in unlöslichen Zustand über und trennt hierauf Platin und Rhodium durch kochendes Wasser, welches Platinkaliumchlorid auflöst und das Rhodiumsalz als orangegelbes krystallinisches Pulver zurücklässt.

Bei unvorsichtigem Arbeiten, besonders bei Anwendung einer nicht ausreichenden Menge von salpetrigsaurem Alkali, bleibt leicht etwas Iridium bei den Sulfiden des Rhodiums-Platins und Rutheniums. Durch das Eintreten dieses Umstandes wird am Gange der Trennung des Rutheniums nichts geändert, doch ist man alsdann genöthigt die rückständigen Nitrite nochmals in Salzsäure zu lösen und die Behandlung mit salpetrigsaurem Natron und Schwefelnatrium zu wiederholen. Das Iridium geht dann in Lösung, während die Sulfide des Platins, Rhodiums und Rutheniums ausgefällt und, wie oben beschrieben, weiter getrennt werden.

Eine weitere Trennungsmethode gründet Gibbs*) auf das Verhalten der Platinmetalle zu Luteokobaltchlorid. Hat man die Doppelchloride nach Verflüchtigung des Osmiums mit Chlorkalium und Salmiaklösung ausgewaschen, so werden sie zu feinem Pulver zerrieben mit HO gekocht. Man setzt vorsichtig, indem man die Flüssigkeit durch Soda neutral erhält, salpetrigsaures Kali hinzu, doch nicht mehr als eben zur Umwandlung des Iridiumchlorids in Sesquichlorürdoppelsalz erforderlich ist, filtrirt die olivengrüne Flüssigkeit ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Das Filtrat enthält neben nur wenig Kalium-Ruthen- und Kalium-Platinchlorid im Wesentlichen $3 KCl + Ir_2Cl_3$, — $3 KCl + Rh_2Cl_3$ und $2 KCl + Ru_2Cl_3$.

Eine Lösung von Luteokobaltchlorid, welche man vorsichtig zusetzt, erzeugt einen blassledergelben Niederschlag von $6 NH_3Co_2Cl_3 + Ir_2Cl_3$ und $6 NH_3Co_2Cl_3 + Rh_2Cl_3$, der zuerst mit siedendem Wasser und

*) Americ. Journ. of Science and Arts 37. 57; Journ. f. prakt. Chem. 94. 10.

nachher mit siedender verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird, während alles Platin und Ruthen im Filtrate und Waschwasser enthalten ist. Filtrat und Waschwasser, in welchen sich ausser den leicht löslichen Luteokobaltdoppelchloriden des Ruthens und Platins auch noch Kaliumdoppelchloride des Ruthenchlorids und Sesquichlorürs finden, werden beinahe zur Trockne verdampft, mit starker Kalilauge gekocht, bis alles Ammoniak entwichen ist, darauf mit Salzsäure zur Trockene gebracht, das Chlorkobalt mit absolutem Alkohol extrahirt und endlich im Rückstande Platin und Ruthen nach dem oben angegebenen Verfahren getrennt.

Die unlöslichen Luteokobaltdoppelchloride des Iridiums und Rhodiums werden ebenfalls mit starker Kalilauge zersetzt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, zur Trockene verdampft, mit Alkohol das Kobaltchlorid ausgekocht. Es bleiben die Doppelsalze $3\,KCl + Ir_2Cl_3$ und $3\,KCl + Rh_2Cl_3$ zurück; in diesen wird Iridium von Rhodium nach bekannter Methode getrennt.

Da die Ausführung dieser Methode die Anwendung grosser Mengen des schwer zu erlangenden Luteokobaltchlorids voraussetzt, so beschränkt der Verf. ihre Anwendung auf die Trennung des Rhodiums von Platin und Ruthen, welche in folgender Weise ausgeführt wird:

Die ausgewaschenen Doppelchloride werden in einem unglasirten Mörser sehr fein zerrieben, mit kleinen Mengen kalten Wassers so lange ausgewaschen als sich im Filtrat noch Ruthen nachweisen lässt. In der Lösung, welche die Chlorkaliumdoppelsalze von $RuCl_2$, Ru_2Cl_3, Rh_2Cl_3, $IrCl_2$ und wenig $KCl, PtCl_2$ enthält, wird das $IrCl_2$ durch salpetrigsaures Natron in Ir_2Cl_3 verwandelt und darauf mit Luteokobaltchlorid gefällt. Man erhält einen Niederschlag von $6\,NH_3\,Co_2Cl_3 + Rh_2Cl_3$ mit wenig des entsprechenden Iridiumsalzes. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Kalilauge zersetzt, mit Salzsäure zur Trockene gebracht und, nachdem der Kobaltchlorid durch absoluten Alkohol ausgekocht worden ist, verfährt man wie bei der Trennung des Iridiums von Ruthen. Im Filtrat von dem unlöslichen Rhodium- und Iridiumsalz trennt man Platin von Ruthen nach der oben beschriebenen Methode.

Da ein Theil des Ruthens im Filtrat als Kaliumruthensesquichlorür enthalten ist, dieses aber durch die salpetrige Säure reducirt werden könnte, so räth Gibbs dasselbe durch Kalilauge und Einleiten von Chlor in $KCl + RuCl_2$ überzuführen.

Der ledergelbe Niederschlag von $6\,NH_3Co_2Cl_3 + 3\,IrCl_2$, welcher durch Luteokobaltchlorid in einer Iridiumchloridlösung hervorgebracht wird, kann durch Kochen mit alkalischem Nitrit in das leichtlösliche Salz

$6\,NH_3Co_2Cl_6 + Ir_2Cl_6$ verwandelt werden, doch gelingt diese Umwandlung nur schwer vollständig bei Gegenwart von viel Kaliumplatinchlorid. Um Spuren von Iridium zu finden löst man daher das Platinsalz in heissem Wasser und fügt $6\,NH_3Co_2Cl_6 + 3\,PtCl_2$ hinzu, worauf sich nur das Iridiumsalz ausscheidet. Verf. hält diess auch für die beste Methode der quantitativen Trennug des Iridiums von Platin.

Zur Trennung der Sulfide des Rhodiums, Platins und Rutheniums (siehe pag. 135) schlägt der Verfasser in seiner letzten Mittheilung folgende einfachere Methode vor: Man erhitzt die getrockneten Sulfide in einem Porzellantiegel mit ihrem gleichen Gewicht einer Mischung aus 1 Theil salpetersaurem und 1 Theil kohlensaurem Baryt bis zum Hellrothglühen, extrahirt mit Salzsäure und schlägt den Baryt mit Schwefelsäure nieder ohne einen Ueberschuss derselben anzuwenden. Aus dem Filtrat fällt man durch Luteokobaltchlorid das unlösliche Rhodiumsalz und trennt in der Flüssigkeit Platin und Ruthen (nachdem das Kobalt entfernt ist) mittelst salpetrigsauren Kalis nach oben angegebener Methode.

Carey Lea befolgte zur Trennung der Gruppe der Platinmetalle im Allgemeinen das Verfahren von Claus, indem er das californische Osmium und Iridium, welches in der Münze der vereinigten Staaten schon einmal mit Salpeter und Kali geschmolzen worden war, zunächst mit Königswasser kochte den Rückstand mit Salpeter und Kali schmelzte und diese Operation mehrmals wiederholte um das Osmium möglichst zu entfernen. Zu diesem Zweck empfiehlt C. Lea besonders anhaltendes Kochen mit Königswasser, während ein starker Luftstrom durchgeleitet wird. In der Lösung waren schliesslich Iridium, Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin enthalten, deren Trennung nach dem Verfahren von Claus durch Fällen mit Salmiak und Auswaschen mit concentrirter, später mit verdünnter Salmiaklösung bewerkstelligt wurde. Er erhielt so einen Niederschlag (I), bestehend aus Iridiumsalmiak mit wenig Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin verunreinigt, eine Lösung (II), welche fast alles Ruthenchlorid enthielt, und eine verdünnte Salmiaklösung, in welcher sich noch kleine Mengen Iridium, Rhodium und Ruthen fanden.

Zur Reindarstellung des Iridiums bediente sich der Verfasser nun, abweichend von Claus, der Reduction des Iridiumchlorids durch Oxalsäure. Die Oxalsäure verhält sich nämlich gegen die verschiedenen Platinmetalle, in Form ihrer höheren Chlorverbindungen, sehr ungleich. Während Iridchlorid durch Oxalsäure in der Kochhitze augenblicklich reducirt wird, widersteht das Ruthenchlorid sowie der Platinsalmiak

ihrer Einwirkung lange Zeit, wenn sie auch nach langem Kochen gefällt resp. verändert werden.

Um das Iridium rein darzustellen löst Car. Lea daher den Iridiumsalmiak (I) in dem 25fachen Gewicht Wasser und fügt nach und nach Krystalle von Oxalsäure hinzu. Wenn kein Aufbrausen mehr stattfindet, so kocht man 2—3 Minuten lang, sättigt halb mit Salmiak und stellt die Flüssigkeit in kaltes Wasser.

Der Platinsalmiak krystallisirt nach einigen Tagen heraus (war nicht aller $IrCl_2$ zu Ir_2Cl_3 reducirt, so krystallisirt natürlich auch etwas Iridiumsalmiak). Man führt nun durch Kochen mit Königswasser das Sesquichlorür in Chlorid über, wonach beim Erkalten völlig ruthenfreier Iridiumsalmiak auskrystallisirt. Hat man viel Platin von wenig Iridium nach dieser Methode zu trennen, so ergibt sich aus dem oben angeführten Verhalten der Oxalsäure die Regel: eine hinreichende Wassermenge anzuwenden um alles Iridiumsalz in Lösung zu erhalten, und rechtzeitiges Beendigen des Kochens.

Maassanalytische Bestimmung des Schwefelarsens. Gräger*) hat vorgeschlagen, gefälltes Schwefelarsen in der Art maassanalytisch zu bestimmen, dass es mit Hülfe von reinem kohlensaurem Natron gelöst, zu der Lösung Stärkekleister und dann Jodlösung von bekanntem Gehalte gesetzt wird, bis bleibende Bläuung eintritt. Nach der angegebenen Gleichung (in welcher merkwürdiger Weise dem Schwefelarsen die Formel AsS beigelegt wird) sollen 5 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Arsen verbraucht werden, also etwa:

$$AsS_3 + 5\,J + 5\,HO = AsO_5 + 5\,HJ + 3\,S.$$

Wenn man die Mittheilungen des Verfassers liest, kommt man zu der Meinung, die Reaction verlaufe ganz glatt nnd lasse einen überaus hohen Grad von Genauigkeit erreichen, denn von den mitgetheilten Versuchen stimmen die beiden ersten mit der Berechnung absolut, der vierte weicht nur um 0,05 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung ab und nur beim dritten findet sich eine Abweichung von 0,2 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung, — stellt man aber einige Versuche an, so kommt man zu ganz anderen Resultaten. Zunächst ergibt sich, dass der Endpunkt überaus schwer oder richtiger gar nicht mit Sicherheit angegeben werden kann. Bei einem ersten Versuch erforderten 10 CC. einer verdünnten, mit Hülfe von reinem, zur Lösung nur eben genügendem kohlensaurem Natron bereiteten Auflösung von reinem Schwefelarsen

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 96. 261.

33 CC. einer Jodlösung, die im Liter 5 Grm. Jod (in Jodkalium gelöst) enthielt, bis die Bläuung oder richtiger Röthung durch Jodamylum einen Augenblick blieb, dann aber wieder verschwand, — bei

33,8 CC. erhielt sich die Bläuung fast $^1/_2$ Minute, — bei

35,0 CC. ging sie aus tiefstem Blau innerhalb zweier Minuten in milchig-weiss über, — bei

37,0 CC. blieb sie lange blau, war aber nach 30 Minuten wieder vollkommen weiss.

Gleiche Unsicherheit im Treffen des Endpunktes zeigte sich stets, mochte die Lösung verdünnt oder concentrirt, mit wenig oder mit mehr kohlensaurem Natron bereitet sein, auch zeigte sich, dass bei abgeänderten Mengen von kohlensaurem Natron und Wasser die Jodmengen, welche bis zum Eintreten der eben ein wenig bleibenden Bläuung erfordert wurden, ganz verschieden waren.

Die Reaction verläuft also keineswegs glatt und es ist diess bei einem so complicirten Processe auch kaum zu erwarten. Bei der Auflösung des Schwefelarsens in kohlensaurem Natron bildet sich nämlich bekanntlich arsenigsaures Natron und Schwefelarsen-Schwefelnatrium nach der Gleichung

$$2\,AsS_3 + 4\,NaO,CO_2 = NaO,AsO_3 + 3\,NaS,AsS_3.$$

Das Jod wirkt offenbar zunächst auf das arsenigsaure Natron und auf das Schwefelnatrium, das abgeschiedene Schwefelarsen wird wieder vom kohlensauren Natron in obiger Weise gelöst und so allmählich der Wirkung des Jods dargeboten.

Soll des Verfassers Vorschlag sich zu einer brauchbaren Bestimmungsmethode erheben, so wird derselbe erst die Bedingungen genau mitzutheilen haben, unter denen man so genaue Resultate erhält, wie die von ihm angeführten.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Elementaranalyse organischer Körper.

Von

E. H. v. Baumhauer.

Hierzu Tafel I.

In einer im Jahre 1853 gemachten Mittheilung an die königliche Akademie der Wissenschaften in Amsterdam, über die Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Körpern, welche keinen Stickstoff enthalten, hatte ich gewissermaassen eine Verbindlichkeit übernommen, welche bis jetzt nicht erledigt worden ist. In der That schloss ich meine Note mit den Worten: „für die stickstoffhaltigen Substanzen wünsche ich dahin zu gelangen, den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durch eine einzige Operation und folglich in derselben Substanzmenge bestimmen zu können.“ Heute bin ich im Stande dieses Versprechen zu lösen.

Ich werde in wenigen Worten an das Princip erinnern, auf welchem die damals von mir vorgeschlagene Methode zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien Substanzen beruhte. Diese Methode bestand darin, dass man bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs eine vorher gemessene Menge Sauerstoff anwandte, um das durch die Bildung der Kohlensäure und des Wassers reducirte Kupfer wieder zu oxydiren; die Differenz der Sauerstoffmenge, welche in diesen beiden Producten der Analyse enthalten ist und derjenigen Menge Sauerstoff, deren Verschwinden in dem Apparat man findet, gab die Menge des in der analysirten Substanz enthaltenen Sauerstoffs.

Beim Arbeiten nach dieser Methode war es unerlässlich, den gesammten Kubikinhalt des Apparates zu kennen, um für das Gasvolum die Correctionen für Temperatur und Barometerstand anbringen zu können; und wenn ich auch ein Mittel bezeichnet habe, mit dessen Hülfe man diesen Zweck ziemlich genau erreichen kann, so muss man

*) Vom Verf. mitgetheilt, aus dem Französischen übertragen von der Redaction.



doch erkennen, dass es vorzuziehen ist, die Menge einer Substanz durch das Gewicht, als durch Messen des Volums zu bestimmen, besonders wenn die dabei angewandten Apparate nicht anders als etwas complicirt sein können.

Seit dieser Zeit haben sich mehrere Chemiker mit der Lösung des Problems, den Sauerstoff in organischen Substanzen direct zu bestimmen, beschäftigt.

Maumené *) hat vorgeschlagen, die Substanz mit Bleiglätte und ein wenig phosphorsaurem Kalk zu verbrennen. Man erhält hierbei, ausser Kohlensäure und Wasser, metallisches Blei, und die Quantität dieses Bleies erlaubt zu berechnen, wie gross in dem zur Bildung der Kohlensäure und des Wassers nöthigen Sauerstoff die Menge ist, welche nicht durch die organische Substanz selbst geliefert wird. — Stromeyer **) bewirkt die Verbrennung durch Kupferoxyd und berechnet den Sauerstoffgehalt der Substanz aus der Menge Kupfer und Kupferoxydul, welche sich gebildet hat. Zu diesem Zwecke löst man, nach der Operation, den Inhalt des Rohres in einer Mischung von Salzsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd und bestimmt dann mit Chamäleonlösung das gebildete Eisenoxydul; die während der Verbrennung dem Kupferoxyd entzogene Sauerstoffmenge leitet sich aus diesem Versuche leicht ab.

A. Ladenburg ***) spricht sich folgendermaassen über meine Methode aus: „Auch eine Notiz von Baumhauer will ich hier erwähnen, welche den Gedanken zu einer sehr hübschen Methode der Sauerstoffbestimmung ausspricht, nach welcher jedoch nicht gearbeitet werden kann, da der Verfasser die versprochene detaillirte Darlegung der Versuche nicht gegeben hat.“

Der eben genannte Chemiker bestimmt den Sauerstoffgehalt in organischen Substanzen durch Verbrennen derselben in einem Gemisch von gewogenen Mengen jodsauren Silberoxydes und Schwefelsäure, und bestimmt die Menge des gebildeten Jodsilbers durch Maassanalyse.

Zuletzt endlich hat C. G. Wheeler †) eine Methode veröffentlicht zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in derselben Menge stickstoffhaltiger, organischer Substanz. Bei dieser Methode, welche einfach eine Combination der Dumas'schen Stickstoff-

---

*) Compt. rend. 55. 432.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 127. 247.

***) Ebendaselbst 135. 1.

†) Journ. f. prakt. Chem. 96. 239; unsere Zeitschrift im Bericht III dieses Heftes. Die Redaction.

bestimmung nach dem Volum mit der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ist, wird der Sauerstoff auch wieder aus dem Verluste gefunden.

Da alle bisher beschriebenen Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung des Sauerstoffs, Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs mit dem unangenehmen Umstand behaftet sind, umständlich zu sein und viel Zeitaufwand zu bedürfen, so fahren die Chemiker fort, den Sauerstoff aus der Differenz zu bestimmen. Ich hoffe in dem einfachen Verfahren, zu welchem ich gelangt bin, alle Schwierigkeiten umgangen zu haben, besonders nachdem ich Kenntniss von Ladenburg's Untersuchungen genommen hatte.

Die Methode, welche ich heute veröffentliche, habe ich bereits vor einer Reihe von Jahren anzuwenden versucht, aber immer mit zu unsicheren Resultaten: was mir fehlte war ein Körper, welcher durch Erhitzen stets eine genau bestimmte, constante Menge Sauerstoff abgibt. Ich hatte versucht, diess Ziel zu erreichen durch Anwendung von chlorsaurem Kali, aber obgleich ich dasselbe im Zustande chemischer Reinheit anwandte, erhielt ich niemals übereinstimmende Resultate, indem ich das Salz in einem Glaskolben erhitzte; der Grund dieser Thatsache ist in dem Auftreten der weissen Dämpfe zu suchen, welche niemals fehlen, wenn man chlorsaures Kali erhitzt.

Das von Ladenburg empfohlene, von ihm aber in anderer Weise benutzte jodsaure Silberoxyd entspricht vollkommen der obigen Anforderung. Ich habe, seiner Vorschrift gemäss, dieses Salz dargestellt, indem ich in einer Retorte mit langem Halse Jod mit rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) behandelte; man verdampft das Gemisch mit Wasser und wiederholt diese Operation so oft, bis alle Salpetersäure entwichen ist. Das weisse, krystallinische Pulver wird in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Absitzen filtrirt; die klare Flüssigkeit fällt man jetzt mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd, doch so, dass immer noch freie Jodsäure in der Flüssigkeit bleibt. Der Niederschlag wird durch Decantation ausgewaschen und darauf in einer von organischen Stoffen freien Atmosphäre, am besten im Dunklen, bei einer Temperatur, welche sich bis zu 150° C. steigern darf, ohne dass man Zersetzung zu befürchten hätte, getrocknet.

Indem sich das Salz durch die Hitze in Jodsilber verwandelt, soll es 16,96 Proc. Sauerstoff abgeben; ich fand im Mittel mehrerer genügend übereinstimmender Versuche die Zahl 16,92.

Bei der Auseinandersetzung meiner Methode werde ich zunächst das sehr einfache Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasser-

stoffs und Sauerstoffs in den organischen Materien beschreiben; für dieses Verfahren ist es vollkommen gleichgültig, ob die Substanz Stickstoff enthält oder nicht, — darauf werde ich das complicirtere Verfahren, welches erlaubt auch den Stickstoff zu bestimmen, kennen lehren.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Man füllt ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr von 70—80 Centimeter Länge in folgender Weise. (Siehe Tafel I. Fig. 1.)

1) Eine Schicht von circa 20 Centim. mit Kupferdrehspänen (z).

2) Eine Länge von 20 Centim. mit kleinen Porcellanstückchen, welche vorher mit Salzsäure gewaschen und dann geglüht worden sind (x).

3) Eine Schicht von etwa 25 Centim. mit stark geglühtem grobkörnigem Kupferoxyd (c). Die einzelnen Körnchen haben die Grösse des Buchweizens und sind durch Sieben von dem feineren Pulver befreit. Man kann vor und hinter diese Lage einen kleinen Asbeststopfen einschieben.

4) Die in einem Schiffchen von Glas, Porcellan oder Platin, oder bei flüchtigen Substanzen in einem kleinen Glaskügelchen, abgewogene zu analysirende Substanz. Man führt dieselbe mit einem Glasstabe bis auf eine Entfernung von 5 Centim. hinter das Kupferoxyd ein (e). Hat man schwer verbrennliche Substanzen zu analysiren, so kann man sie mit Kupferoxyd mischen, ehe man sie in dem Schiffchen einführt.

5) In einer Entfernung von 6—7 Centim. nach hinten befindet sich ein zweites Schiffchen, welches ein bekanntes Gewicht jodsauren Silberoxydes enthält.

Bei Ausführung dieser Methode bedarf man eines Stromes reinen Wasserstoffgases, sowie eines Stromes reinen Stickstoffs. Diese Gase werden geliefert durch den constanten Entwicklungsapparat für Wasserstoff A (Taf. I.) und durch den mit Stickstoff gefüllten Gasometer B, welche durch einen Hahn vereinigt sind. Um die Gase zu reinigen lässt man sie zuerst durch eine mit Kupferdrehspänen gefüllte Röhre, welche man während des ganzen Versuches im Glühen erhält, darauf durch zwei U-förmige Röhren streichen, von denen die erste Bimsstein enthält, welcher mit Schwefelsäure getränkt worden ist, während die andere zur Hälfte mit Natronkalk, zur andern Hälfte mit Chlorcalcium

gefüllt ist; die zweite U-förmige Röhre ist mit dem Verbrennungsrohr OO verbunden.

Ehe man die zur Absorption des Wassers und der Kohlensäure bestimmten Apparate vorlegt, erhitzt man den hintern Theil des Rohres bis ein wenig über die Schichte der Kupferdrehspäne und leitet einen langsamen Strom von Wasserstoff durch die Röhre, um die Gewissheit zu erlangen, dass in dem metallischen Kupfer keine oxydirten Stellen sind. Man verdrängt darauf das Wasserstoffgas durch Stickstoff und erhitzt, indem man einen schwachen Gasstrom unterhält, denjenigen Theil der Röhre, in welchem sich das Porzellan *) und das Kupferoxyd befinden.

Das Chlorcalciumrohr i und der Kaliapparat k werden durch einen wohlgetrockneten Stopfen mit dem Verbrennungsrohre verbunden.

Analysirt man stickstofffreie Substanzen oder auch stickstoffhaltige, in welchen man aber nicht durch eine einzige Verbrennung sowohl den Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff als auch den Stickstoff zu bestimmen wünscht, so ist der Apparat bei der punktirten Linie xx beendet. Nachdem man eine Zeit lang den Gasstrom durch den Apparat hat streichen lassen, wägt man die Absorptionsapparate. Der Stickstoffstrom hat nur den Zweck, den ganzen Apparat mit diesem Gase zu füllen und die Kalilösung damit zu sättigen; es ist diess eine Vorsichtsmaassregel, welche bei allen Versuchen beobachtet worden ist. Nachdem man die gewogenen Absorptionsapparate wieder an ihre Stelle gebracht hat, erhitzt man mit grosser Vorsicht, indem man langsam das Register schiebt, die zu analysirende Substanz, dabei fortwährend einen langsamen Gasstrom von Stickstoff unterhaltend. Sobald die Substanz ganz verbrannt oder wenigstens vollständig verkohlt ist, schreitet man zu der sehr allmählichen Erhitzung des jodsauren Silberoxydes; der entwickelte Sauerstoff verbrennt die kleinen Kohlenpartikelchen und oxydirt das aus der Reduction des Kupferoxydes entstandene Kupfer; was an Sauerstoff übrig bleibt, wird durch die Schicht Kupferdrehspäne z zurückgehalten. Nachdem das jodsaure Silberoxyd

---

*) Das Porzellan dient allein dazu, das Kupfer von dem Kupferoxyd zu trennen. Mit dem Ofen, welchen ich in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, p. 25, beschrieben habe, ist man im Stande einen bestimmten Theil der Röhre zu erhitzen, und hiermit so langsam als man wünscht fortzuschreiten. Dieses Resultat wird mit Hülfe eines kleinen Registers erhalten, welches man über das Drahtnetz des Ofens fortschiebt und dessen Länge etwas grösser ist als die der Abtheilungen des Kamins.

vollkommen zersetzt ist, lässt man noch einige Zeit einen schwachen Stickstoffstrom den Apparat durchstreichen; darauf entfernt man die Absorptionsapparate, um sie zu wägen. Man schliesst jetzt nach und nach die Hähne des Ofens bis auf diejenigen, welche die Kupferdrehspäne z erhitzen; ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen wartet man bis das Kupferoxyd wieder vollkommen erkaltet ist, worauf man ein neues gewogenes Chlorcalciumrohr vorlegt. Man ersetzt jetzt den Stickstoffstrom durch einen Strom Wasserstoffgas, um das an der Oberfläche der Kupferdrehspäne gebildete Kupferoxyd zu reduciren; der Sauerstoff, welcher darin enthalten ist, findet sich condensirt in Form von Wasser, welches man durch Wägen der vorgelegten Chlorcalciumröhre bestimmt. Das so gefundene Wasser setzt den Analysirenden in Stand, die Menge Sauerstoff zu berechnen, welche das jodsaure Silberoxyd m e h r enthielt, als zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz erfordert wurde, d. h. in anderen Worten, zu ihrer Umwandlung in Kohlensäure und Wasser.

Nachdem man mit Hülfe eines Drahtes die Schiffchen aus der Verbrennungsröhre gezogen hat, ist diese zu einer neuen Analyse vorbereitet.

Aus der ziemlich grossen Anzahl von Analysen, welche ich nach dieser Methode ausgeführt habe, werde ich einige mittheilen, theils um den Grad der Genauigkeit, dessen das Verfahren fähig ist, theils um die Methode der Berechnung der Analyse zu zeigen.

1) Genommen: 0,452 Grm. trockne Oxalsäure und 1,256 Grm. trocknes jodsaures Silberoxyd. Erhalten:

Kohlensäure	0,443,	hierin	Є 0,1208	und	Θ 0,3222
Wasser	0,090	»	H 0,010	»	Θ 0,080

Das zuletzt erhaltene Wasser wog 0,1495, woher Θ 0,133.

Wie wir vorhin anführten, liefert das jodsaure Silberoxyd im Mittel 16,92 Proc. Sauerstoff; 1,256 Grm. daher 0,2125 Θ. Hiernach ist es leicht die Menge des in der Oxalsäure enthaltenen Sauerstoffs zu berechnen.

Θ enthalten in der $\text{Є}\Theta_2$	0,3222
Θ » im $H_2\Theta$	0,0800
Θ » » $H_2\Theta$	0,1330
	0,5352
Hiervon muss man abziehen Θ aus $AgJ\Theta_3$	0,2125
Rest für Θ aus der Oxalsäure	0,3227.

Man findet hieraus folgende procentische Zusammensetzung der Oxalsäure:

	Gefunden.	Berechnet.
C_2	26,73	26,66
H_2	2,21	2,23
O_4	71,39	71,11
	100,33	100,00.

2) Genommen: 0,493 Grm. trockne Harnsäure und 4,125 Grm. trocknes jodsaures Silberoxyd, welche 0,6979 Grm. Sauerstoff liefern. Erhalten:

Kohlensäure 0,643, hierin C 0,1754 und O 0,4676
Wasser 0,107 » H 0,0119 » O 0,0951

Das zuletzt erhaltene Wasser wog 0,309, hierin O 0,2747.

Hieraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Harnsäure wie folgt:

O enthalten in der CO_2	0,4676
O » im H_2O	0,0951
O » » H_2O	0,2747
	0,8374
Hiervon muss man abziehen O aus $AgJO_3$	0,6979
O aus der Harnsäure	0,1395

Die procentische Zusammensetzung findet man demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
C_5	35,58	35,71
H_4	2,41	2,38
N_4	—	33,33
O_3	28,30	28,58

2. Gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs.

Will man diese Elemente in einer und derselben Portion der Substanz *) bestimmen, was die geringe Menge der vorhandenen Substanz nöthig machen kann, so wird es mit Hülfe dieser Methode, welche man nur dahin abändert, den Stickstoff zu gleicher Zeit be-

*) Man kann selbstverständlich, wenn die organische Substanz unorganische (unverbrennliche) Materien enthält, dieselben bestimmen, wenn man vor und nach dem Versuch das Schiffchen wägt.

stimmen zu können, möglich dieses Ziel zu erreichen. Ich schlage zu diesem Zwecke das alte Verfahren von Gay-Lussac zur Bestimmung des Stickstoffs vor; ein Verfahren, welches in der That noch die besten Resultate gibt, wenn man die nöthigen Correctionen anbringt, welche ich schon vor 18 Jahren empfohlen habe *). Ich bediene mich heute nur eines viel einfacheren Apparates, den ich in Anbetracht der vielen Vortheile, welche er bietet, beschreiben zu sollen glaube: er passt vollkommen zu allen Gasanalysen; macht gewisse Correctionen überflüssig; er kann mit Leichtigkeit in einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten Glasgefässe hergerichtet werden, was nach Belieben die Temperatur des Gases und des Quecksilbers zu regeln erlaubt; endlich erfordert er nur eine minimale Quantität Quecksilber und veranlasst keinerlei Verlust an diesem Metalle.

Zwei Röhren M und N (Fig. II) von gleichem Durchmesser und an beiden Enden verengt sind durch eine starke Kautschukröhre **) mit einander verbunden. Die Röhre M ist in Cubikcentimeter ***) getheilt. Diese Röhre M, das Heberbarometer O, das Thermometer T und das Spiegelglas QQ, auf welchem eine Theilung in Millimeter eingeschnitten ist, sind auf einem Brette befestigt. Die Röhre N dagegen ist an einem starken seidenen Faden frei aufgehängt. Der Faden windet sich, nachdem er über die Rolle S gelaufen ist, auf eine mit einem Sperrhaken versehene Spule auf; man kann so aus grosser Entfernung die Höhe des Rohres N reguliren. Die Ablesungen geschehen mit einem Fernrohre oder Kathetometer.

Man giesst in den an beiden Enden geöffneten Apparat Quecksilber, bis die beiden Röhren M und N etwa zur Hälfte damit angefüllt sind. Durch Heben der Röhre N kann man das Quecksilber in M bis zur oberen Oeffnung steigen lassen, sowie man umgekehrt diese Röhre ganz vom Quecksilber entleeren kann, indem man N senkt. Wünscht man die Röhre M zu reinigen, so braucht man nur unterhalb Z durch einen Quetschhahn abzuschliessen, um M von dem Apparat trennen zu können, welcher dann alles Quecksilber enthält.

---

*) Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Tome IV, p. 334.

**) Die von der Gesellschaft der Dünenwasser angewandten Kautschukschläuche sind umgeben von einer Lage Leinenzeug und widerstehen einem Drucke von mehreren Atmosphären.

***) Die Röhre M kann auch mit einer Millimeter-Theilung versehen sein, wozu man sich dann eine Calibrationstabelle anfertigen muss.

Ist die Röhre M ganz mit Quecksilber gefüllt, so verbindet man sie mit Hülfe des Kautschukschlauches SS *) mit dem Apparat Fig. I; alle Manipulationen bis zu dem Augenblick, wo die Verbrennung der Substanz beginnen sollte, sind vorher bereits ausgeführt worden, und ein Strom Stickstoff streicht langsam durch den Apparat. Sobald das Niveau des Quecksilbers in der Röhre den Punkt erreicht hat, an welchem die Theilungen beginnen, schliesst man den Apparat hinter dem Verbrennungsrohr durch eine Klemme bei b; man lässt nun das Rohr N soweit sinken, dass sich das Quecksilber etwa 200 MM. tiefer befindet, als in dem Rohre M. Hierauf löscht man alle Lampen und lässt den Apparat vollkommen erkalten, wodurch man zugleich erkennen kann, ob alle Verbindungen hermetisch schliessen. Während dieser Operationen und während man die Ablesungen macht, muss der Kaliapparat horizontal gestellt werden; er lässt so das Gas ungehindert durch, während in der gewöhnlichen Stellung die Communication an den Punkten n und m, sowie durch die alkalische Lösung unterbrochen ist; die aufsteigende Röhre vv ist mit Chlorcalcium, die zweite Röhre rr mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt.

Sobald der Apparat vollkommen erkaltet ist, bestimmt man den Stand des Quecksilbers in der Röhre M, sowohl an der Theilung der Röhre selbst, als auch an der Scala des daneben befestigten Glases; man bestimmt auch an dieser letzteren Scala den Stand des Quecksilbers in der Röhre N, in den beiden Schenkeln des Barometers und liest endlich die Temperatur ab.

Man bringt hierauf das Quecksilber in den Röhren M und N auf beinahe gleiche Höhe, wartet eine halbe Stunde, darauf wiederholt man die soeben angeführten Ablesungen. Die Formel **)

$$V = \frac{T\,(b' - k')}{(b \pm k) - (b' - k')}$$

*) Ich will hier bemerken, dass ich in die Kautschukschläuche immer genau anschliessende Glasröhren einschiebe, denen ich die Biegung gebe, welche der Apparat erfordert; man vermeidet hierdurch nicht allein die Verstopfung der Schläuche durch den Druck, sondern diese Vorrichtung bietet bei volumetrischen Bestimmungen einen leicht einzusehenden Vortheil.

**) In dieser Formel bedeutet T die Differenz in CC. zwischen den beiden Ablesungen an der Röhre M, — b' Höhe des Barometers bei der ersten Ablesung; b dieselbe bei der zweiten Ablesung, — k' Differenz der Quecksilberniveaux in den Röhren M und N während der ersten Ablesung; k dieselbe bei der zweiten Beobachtung; diese letztere kann natürlich positiv, negativ oder = Null sein. — Es ist hier nicht nöthig eine Correction für die Tension des

gibt dann auf eine sehr einfache Weise das Gesammtvolum des im Apparate befindlichen Gases an, bei welchem nur noch die Correctionen für Barometerstand und Temperatur anzubringen sind.

Die Verbrennung der Substanz geschieht nun auf die gewöhnliche Weise, nur circulirt jetzt kein Stickstoffstrom in dem Apparat, da die Klemme b geschlossen bleibt. Für den Augenblick erhitzt man das jodsaure Silberoxyd noch nicht.

Nachdem die Verbrennung beendigt, lässt man den Apparat mehrere Stunden erkalten und macht darauf nochmals die oben beschriebenen Ablesungen. Die Differenz der abgelesenen Volume vor und nach der Verbrennung, an welchen man die barometrischen und thermometrischen Correctionen angebracht hat, gibt das Volum, also auch das Gewicht des in der Substanz enthaltenen Stickstoffs.

Man trennt jetzt den Apparat bei xx und öffnet die Klemme b, man erhitzt allmählich das Kupfer, das Porzellan und das Kupferoxyd in einem schwachen Strom von Stickgas; endlich erhitzt man langsam das jodsaure Silberoxyd und beendigt den Versuch wie vorher beschrieben.

Indem man so arbeitet, kann man in einem einzigen Versuch alle Stoffe bestimmen, welche eine organische Substanz bilden; es ist in jedem Falle aber besser, wenn man nicht zum Gegentheil gezwungen ist, durch eine erste Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu bestimmen und den Stickstoff durch eine besondere Analyse zu ermitteln.

3. Trocknen der Substanzen.

Um die zu analysirende Substanz und das jodsaure Silberoxyd in den Schiffchen zu trocknen, in welchen dieselben gewogen und in das Verbrennungsrohr eingeführt werden, habe ich einen einfachen Apparat construirt, welcher erlaubt, mehrere Schiffchen zu gleicher Zeit in einem trockenen Luftstrom einer bestimmten Temperatur auszusetzen.

In einem vertical aufgehängten kupfernen Gefässe sind drei Glasröhren eingekittet: zwei dieser Röhren sind an beiden Enden offen, die dritte, mittlere, hat die Form eines ⊥ und ihre drei Enden sind offen. Der verticale Arm dieser Röhre enthält ein kleines Thermo-

---

Wasserdampfes anzubringen, da das Gas getrocknet wurde und die Tension, welche durch die Kalilauge verursacht werden könnte, vernachlässigt werden kann.

meter, welches mittelst eines Stopfens so angebracht ist, dass sein Gefäss in den horizontalen Theil hineinragt; es ist somit derselben Temperatur ausgesetzt, wie die Schiffchen, welche man mittelst Glasstäben in die beiden andern Röhren einschiebt.

Die drei Röhren sind an der einen Seite mittelst Kautschukschläuchen mit einem Gefäss, welches mit ungelöschtem Kalk und Chlorcalcium gefüllt ist, verbunden; durch kupferne Hähne kann man den Luftstrom nach Belieben reguliren. Die drei andern Enden der Röhren sind auf gleiche Weise mit einer kleinen Flasche, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, verbunden. Man kann so die Schnelligkeit des durchgehenden Luftstromes beurtheilen. Die Flasche selbst ist durch einen Kautschukschlauch, welcher mit einer Klemme versehen ist, mit einem Aspirator verbunden, auf welchen wir später zurückkommen werden. Man füllt das kupferne Gefäss mit Paraffin, einer Substanz, welche beim Schmelzen wasserklar wird, wodurch man in den Stand gesetzt ist, jede Farbenveränderung der trocknenden Substanz beobachten zu können.

Dieser Apparat, in welchem man mehrere Schiffchen zu gleicher Zeit trocknen kann, ist sehr bequem im Gebrauche, leicht zu reinigen und nicht leicht zerbrechlich.

Ich kann die Klemmschrauben, deren ich mich gewöhnlich bediene und welche in Fig. VI abgebildet sind, sehr empfehlen; sie erlauben einen Luftstrom mit äusserster Genauigkeit zu reguliren und die Beweglichkeit ihres unteren Armes gibt ihnen vor andern derartigen Vorrichtungen den Vortheil, dass man, um sie anzubringen, nicht genöthigt ist, schon hergestellte Verbindungen zu unterbrechen. Obschon zu meinem Trockenapparat jeder beliebige Aspirator gebraucht werden kann (z. B. der von mir früher beschriebene Rotationsaspirator *), so glaube ich doch hier einen ausserordentlich einfachen Apparat beschreiben zu sollen, welcher, sowohl Aspirator als Perspirator, für die Laboratorien, welche eine Wasserleitung besitzen, sehr bequem ist. Ich habe diesen Apparat, dessen Princip übrigens nicht neu ist und auf welches ich keine Ansprüche habe, während 8 Jahren im Laboratorium zu Amsterdam benutzt; als ich mein Privatlaboratorium zu Harlem einrichtete, habe ich dasselbe in folgender Weise hergestellt.

Im dritten Stock, ungefähr 13 Meter über dem Boden des Laboratoriums befindet sich ein Trichter von Glas (Fig. V), mit welchem

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, p. 19.

durch einen Kautschukstopfen zwei Metallröhren verbunden sind; die eine dieser Röhren, b, welche das Wasser in den Trichter einführt, krümmt sich derart, dass der Flüssigkeitssäule eine spiralförmige Bewegung mitgetheilt wird; die andere Röhre, aa, die Saugröhre, endet ganz oben im Trichter. An seinem unteren Ende ist der Trichter mit einer Metallröhre verbunden, deren Durchmesser dreimal so gross als der Durchmesser der das Wasser zuführenden Röhre ist. Diese Röhre führt in das Laboratorium hinab und mündet am Boden eines grossen Ballons (Fig. IV); ihre untere Oeffnung ist schief abgeschnitten. Die beiden andern Röhren a und b führen gleichfalls durch das Laboratorium, so dass man ohne Umstände, mit Hülfe einer Klemme, das Wasser in den Trichter laufen lassen und so das Luftsaugen reguliren kann.

Der Hals des Ballons ist durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen hermetisch verschlossen. Die drei Durchbohrungen nehmen drei Röhren auf:

1) die Röhre cc, von der schon die Rede gewesen ist;

2) die Röhre dd, durch welche das Wasser aus dem Ballon ausgeführt wird; sie ist U-förmig gebogen und bildet einen Heber von etwa 3 Meter Höhe;

3) das Perspirationsrohr ee, in Verbindung mit einem Kautschukschlauch, welcher die Klemme p trägt, die zur Regulirung des Luftzutrittes dient.

Man versteht leicht, auf welche Weise der Apparat arbeitet: das Wasser, welches sich durch die Röhre b in den Trichter ergiesst, reisst durch die viel weitere Röhre c eine grosse Menge Luft mit, welche in dem Ballon angekommen sich durch eine Schicht Wasser abgeschlossen und unter dem Drucke der etwa 3 Meter hohen Wassersäule des Hebers befindet.

Es ist klar, dass bei weit und lange geöffneter Klemme sich der Ballon endlich ganz mit Wasser füllen wird; man muss daher von Zeit zu Zeit die Klemme p schliessen; der Ballon wird sich dann in wenigen Augenblicken vollständig entleeren.

Durch die luftsaugende Kraft dieses Apparates werden in meinem Laboratorium alle Trocknungen ausgeführt, während seine perspirirende Kraft zum Glasblasen und zum Glühen der Platintiegel, mit Hülfe der einfachen Lampe, welche in D dargestellt ist, benutzt wird.

Ueber die Zersetzung alkalihaltiger Silicate durch Chlorcalcium.

Von

L. R. v. Fellenberg *).

Der Zweck der Zersetzung oder Aufschliessung alkalihaltiger, durch Säuren unzersetzbarer Silicate ist meist die Darstellung der Alkalien in geeigneter Verbindung, sei's zur analytischen Mengenbestimmung, sei's auch zu praktischer Verwendung. Bei dieser Aufschliessung müssen selbstverständlich alkalihaltige Agentien ausgeschlossen und nur solche angewandt werden, welche eine Gewichtsbestimmung der Alkalien erlauben. Zu diesem Zwecke sind gewöhnlich energisch wirkende Körper, wie Fluorwasserstoffsäure, oder die alkalischen Erden, Baryt- und Kalkerde, bei hohen Temperaturen angewandt worden. Auch das Bleioxyd, welches mit Silicaten so leicht zu einem leicht zersetzbaren Glase zusammenschmilzt, ist im Gebrauche gewesen, aber verlassen worden, wegen der Gefahr der Zerstörung der Platingefässe durch reducirtes Blei, oder der irdenen Gefässe direct durch das Bleioxyd.

Die Kalk- und Baryterde können bei analytischen Arbeiten wohl angewandt werden, erfordern aber äusserst hohe Temperaturgrade, welche nur durch Essenfeuer zu erlangen sind und die Gefahr der Verflüchtigung der Alkalien mit sich führen. Baryterdehydrat verlangt die Anwendung von Silbertiegeln, welche auch ihre Unannehmlichkeiten haben.

Die Fluorwasserstoffsäure und das in jüngster Zeit auch empfohlene Fluor-Ammonium sind vortreffliche analytische Reagentien, erfordern aber kostbare Apparate und können nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen Anwendung finden. — Wollte man aber auf eine schnelle und doch hinlänglich genaue Weise den Alkaligehalt von Silicaten, z. B. Feldspathen und ähnlichen Gesteinen, ermitteln, so war kein dazu taugliches Reagens vorhanden; oder man musste die bisher üblichen langen analytischen Methoden anwenden.

Nun steht in „Wöhler's Mineral-Analyse in Beispielen", zweite

*) Vom Verf. mitgetheilt.

Auflage, pag. 119, folgender Satz: „Um in durch Säuren nicht zer-„setzbaren Silicaten leicht den Alkaligehalt zu finden, soll man sie mit „5—6 Theilen kohlensaurem Kalk und etwa ³/₄ Salmiak vermischen „und glühen, worauf sich das Alkali durch Wasser ausziehen lässt.“ Diese Stelle bewog mich nun, diese neue und allem Anschein nach sehr leicht ausführbare Zersetzungsweise zu prüfen.

Da mir keine reinen alkalihaltigen Silicate und auch keine reine kohlensaure Kalkerde zu Gebote standen, so wandte ich an Platz der ersteren einen Gneis aus dem Bette der Kien auf der Tschingelalp, und an Stelle des kohlensauren Kalkes vorräthiges Kalkhydrat an, von dem ich eine äquivalente Menge nahm. Es wurden

18	Grm.	Gneispulver	genau gemischt
54	»	Kalkhydrat	
15	»	Salmiak	

in einem hessischen Tiegel bis zum hellen Rothglühen erhitzt; nach dem Erkalten wurde die krümliche Masse mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Flüssigkeit, nach Ausfällung der Kalkerde durch kohlensaures Ammoniak, zur Trockne verdunstet, die Ammoniaksalze verjagt und der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und evaporirt. Es blieb ein Rückstand von 1,62 Grm. Chlorkalium, entsprechend 1,024 Grm. Kali oder 5,68 Proc.; dasselbe war etwas natronhaltig. Der ausgelaugte Glührückstand mit Salzsäure behandelt gelatinirte vollständig und gestand zu einer steifen, durchsichtigen, von Eisenchlorid gefärbten Gallerte. Die in oben citirter Stelle empfohlene Methode hatte sich also vorzüglich bewährt. —

Obiger Versuch wurde nur als ein vorläufiger, zur Orientirung dienender ausgeführt; sollte die Methode gut sein, so musste sie auch ohne Schaden in Platintiegeln sich ausführen lassen. Es wurde nun bei einer zweiten Probe vom vorigen Versuche herstammende reine kohlensaure Kalkerde angewendet, nämlich

1	Grm.	Taviglianaz-Sandstein	innig gemischt
5	»	kohlensaure Kalkerde	
0,8	»	Salmiak	

in einem Platintiegel über der Weingeistlampe geglüht und nach dem Erkalten, wie oben angegeben, behandelt. Es wurden erhalten 4,93 Proc. Kali, statt 9,03 Proc., wie die Analyse dieses Steines ergeben hatte. Der Rückstand gelatinirte sehr wenig und enthielt unaufgeschlossenes Pulver, da der Stein nicht besonders porphyrisirt worden war.

Bei einer dritten Probe wurde ein schöner weisser Gneis von Mörill im Wallis auf's feinste porphyrisirt und durch heftiges Gelb-

glühen des aus der ersten Probe stammenden kohlensauren Kalkes ätzend gebrannte Kalkerde angewandt. Es wurde abgewogen

1 Theil Gneis
3 Theile Kalkerde } innig gemengt
1 Theil Salmiak

und über der Spinne bis zum Sintern bei der heftigsten Gelbgluth erhitzt.

Das Resultat war 9,32 Proc. Kali mit Spuren von Natron. Der Rückstand gelatinirte vollständig mit Salzsäure, so dass die Aufschliessung eine vollständige war.

Bei näherer Ueberlegung der Reactionen, welche bei dem Gemenge von Kalkerde und Salmiak vor sich gehen, war offenbar, dass Chlorcalcium und freie Kalkerde die wirksamen Agentien seien. Es wurde daher bei allen nachfolgenden Proben statt des Salmiakes und der Kalkerde reines Chlorcalcium, bald mit, bald ohne Zusatz von reiner Kalkerde angewandt, und folgender Weise verfahren: Das in Stücken approximativ abgewogene Chlorcalcium wurde im Platintiegel zum ruhigen Schmelzen gebracht und die innere Tiegelwand mit geschmolzenem Chlorcalcium überzogen; nach dem Erstarren wurde das abgewogene Gesteinspulver, das bei allen Proben auf's feinste porphyrisirt war, entweder allein, oder mit der Kalkerde auf's Innigste vermengt, auf das erstarrte Chlorcalcium gebracht und nun dieses allmählich zum Schmelzen erhitzt und hierauf während 10 Minuten bei der höchsten Gluth, welche die Spinne hervorzubringen vermag, die Schmelzung unterhalten. Nach dem Erkalten des Tiegels löst sich die geschmolzene Masse vollständig vom Tiegel ab, der dadurch nicht im Mindesten leidet. Der Tiegel wird mit kochendem Wasser ausgespült, die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser aufgeweicht und der Rückstand zuletzt auf dem Filter gewaschen, bis das Waschwasser angesäuerte Silberlösung nicht mehr trübt. Das von freier Kalkerde alkalisch reagirende Filtrat enthält nur Kalkerde und die Alkalien, da die im Gesteine vorhandenen Basen: Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia u. s. w., durch die freie Kalkerde ausgefällt, bei'm Rückstand sich befinden. Das Filtrat wird durch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak vollständig ausgefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und die Chloralkalien dem Gewichte nach bestimmt. Der Rückstand gelatinirt mit Salzsäure und zeigt eine vollständige Zersetzung an.

Nach dieser Methode wurden folgende Proben ausgeführt, deren Resultate ergaben:

1 Grm. Gneis vom kleinen Schreckhorn
3 » Chlorcalcium } 8,95 Proc. Kali.
0,5 » Kalkerde

1 Grm. Taviglianaz-Sandstein } 8,97 Proc. Kali, statt
2,5 » Chlorcalcium } 9,03, wie die Analyse
0,5 » Kalkerde } ergeben.

1,0 Grm. Gneis von Mörill
3,0 » Chlorcalcium } 9,54 Proc. Kali.
0,5 » Kalkerde

1,0 Grm. Granit von der Grimsel } 8,78 Proc. Kali
2,5 » Chlorcalcium } mit viel Natron.
0,5 » Kalkerde

2,0 Grm. Granit von der Grimsel } 8,40 Proc. Kali mit Natro
5,0 » Chlorcalcium

Da die beiden letzten Bestimmungen wegen des bedeute Natrongehaltes unsicher waren, so wurden die Chloralkalien der be letzten Proben vereinigt und in denselben das Chlor mit grö Schärfe bestimmt und das Kali und Natron durch indirecte An auf 5,0 Proc. Kali und 2,85 Proc. Natron gefunden, oder im Ver niss von 36,21 Proc. Natron und 63,79 Proc. Kali.

Da die in den Gneisen und Graniten vorkommenden Quarz scheidungen bei der Aufschliessung der Gesteine auch verschwunde sein schienen, so wurden noch zwei Proben mit feingeriebenem B krystall ausgeführt, nämlich:

1,0 Grm. Quarz und 1,0 Grm. Quarz
2,5 » Chlorcalcium 2,0 » Chlorcalcium
0,3 » Kalkerde zusammengeschmolzen.

Nach Auslaugung der geschmolzenen Masse mit Wasser wu die Rückstände mit Salzsäure behandelt; beide gelatinirten mit Säure, aber am vollständigsten die erste Probe, bei welcher freie K erde mitgewirkt hatte, so dass ein Zusatz von reiner Kalkerde, e 25 bis 30 Proc., die Wirkung des Chlorcalciums in allen Fällen verstärken scheint.

Aus allen mitgetheilten Thatsachen scheint mir nun hervorzuge dass Chlorcalcium, mit oder ohne Zusatz von reiner Kalkerde, alkalihaltigen, durch Säuren unzersetzbaren Silicate, bei Anwend hoher Temperatur, vollständig aufzuschliessen vermag, ja dass sie so den Quarz in Form von Bergkrystall vollständig aufschliesst.

Sollte diese Zersetzungsmethode auch keine der bisher in d Mineral-Analyse üblichen Aufschliessungsmethoden verdrängen, so bie

				Durchschnitt Volumen-Abnahme bei 1 Mm. Barometerst.
1,098955	1,10262	1,106285	1,10995	
8352058	8379912	8407766	843562	
26,547	28,148	29,832	31,602	
26,505	28,101	29,781	31,548	
27	28	29	30	
1,2331	1,2401	1,2474	1,2548	0,0017
1,2290	1,2360	1,2432	1,2506	0,0017
1,2250	1,2319	1,2391	1,2464	0,0017
1,2209	1,2279	1,2350	1,2423	0,0017
1,2169	1,2238	1,2309	1,2382	0,0016
1,2129	1,2198	1,2269	1,2341	0,0016
1,2090	1,2158	1,2228	1,2301	0,0016
1,2050	1,2118	1,2188	1,2260	0,0016
1,2011	1,2079	1,2149	1,2220	0,0016
1,1972	1,2040	1,2109	1,2180	0,0016
1,1934	1,2001	1,2070	1,2141	0,0016
1,1895	1,1962	1,2031	1,2101	0,0016
1,1858	1,1924	1,1993	1,2063	0,0016
1,1820	1,1886	1,1954	1,2023	0,0016
1,1782	1,1848	1,1916	1,1985	0,0016
1,1745	1,1811	1,1878	1,1947	0,0016
1,1708	1,1773	1,1840	1,1909	0,0016
1,1671	1,1735	1,1802	1,1871	0,0015
1,1634	1,1699	1,1765	1,1833	0,0015
1,1598	1,1662	1,1728	1,1795	0,0015
1,1562	1,1626	1,1691	1,1758	0,0015
1,1526	1,1589	1,1654	1,1722	0,0015
1,1490	1,1553	1,1619	1,1686	0,0015
1,1454	1,1518	1,1583	1,1649	0,0015
1,1419	1,1482	1,1547	1,1613	0,0015
1,1383	1,1447	1,1511	1,1577	0,0015
1,1348	1,1411	1,1475	1,1541	0,0015
1,1314	1,1376	1,1440	1,1505	0,0015
1,1279	1,1342	1,1405	1,1470	0,0014
1,1245	1,1307	1,1370	1,1434	0,0014
1,1211	1,1272	1,1335	1,1400	0,0014
1,1177	1,1238	1,1301	1,1366	0,0014
1,1144	1,1206	1,1267	1,1331	0,0014
1,1110	1,1171	1,1233	1,1297	0,0014
1,1077	1,1137	1,1199	1,1263	0,0014
1,1044	1,1104	1,1166	1,1229	0,0014
1,1012	1,1071	1,1132	1,1195	0,0014
1,0978	1,1038	1,1099	1,1162	0,0014
1,0946	1,1005	1,1066	1,1129	0,0013
1,0914	1,0973	1,1034	1,1096	0,0013
1,0881	1,0941	1,1001	1,1063	0,0013
1,0849	1,0908	1,0969	1,1030	0,0013
1,0818	1,0876	1,0936	1,0998	0,0013
1,0786	1,0845	1,0905	1,0966	0,0013
1,0755	1,0813	1,0873	1,0934	0,0013
1,0724	1,0782	1,0841	1,0902	0,0013
1,0693	1,0750	1,0809	1,0870	0,0013
1,0662	1,0719	1,0778	1,0838	0,0013
1,0631	1,0680	1,0747	1,0807	0,0013
0,00063	0,00064	0,00066	0,00067	

sie eine reinliche, schnell ausführbare Probe auf Alkalien dar, welche geeignet sein dürfte, in vielen praktischen Fällen Anwendung zu finden, namentlich bei den jetzigen Bestrebungen der Alpenwirthschaftschemiker, welche die Natur nach Alkalien in allen Richtungen durchstöbern. — Zum Schlusse noch die Bemerkung, dass die Platintiegel, welche zu diesen Aufschliessungen dienen, nicht im Geringsten darunter leiden. Die Anwendung des Chlorcalciums zur Zersetzung der Silicate wird in vorliegender Arbeit nur als eine Vereinfachung der oben citirten Vorschrift mitgetheilt *).

Einfaches Verfahren Gasvolumina in allen möglichen Fällen, sowohl im feuchten wie trocknen Zustande zu reduciren.

Von

Otto Zabel in Quedlinburg.

Es sind bei diesen Reductionen zwölf verschiedene Fälle möglich, die man in folgende 3 Hauptabtheilungen mit je 4 Unterabtheilungen zerlegen kann.

Bei jedem einzelnen Falle ist sowohl die Formel zur Berechnung, wie auch ein Beispiel zu derselben angegeben.

In den Formeln bedeutet:

m, das zu reducirende gegebene Volumen, in allen Beispielen gleich 1000 CC.;

x, das gesuchte resp. das reducirte Volumen;

v, Zahl aus beigefügter Tabelle, gefunden unter dem gleichen Barometerstand und der Temperatur des gegebenen Volumens m;

y, Zahl aus der Tabelle, gefunden unter dem gleichen Barometerstand und der Temperatur des gesuchten Volumens x;

*) Ich bemerke zu obiger Mittheilung, dass die Anwendung des Chlorcalciums, wie auch die der oben genannten Mischung von kohlensaurem Kali und Salmiak zur Aufschliessung der Silicate schon 1853 von L. Smith empfohlen worden ist (Sillim. Amer. J. 1853, Vol. 16. 53; Journ. f. prakt. Chem. 60. 244; Fresenius, quant. An., 5. Aufl., S. 377.) R. F.

n,*) Zahl aus der Tabelle, gefunden unter dem (Barometerstand plus Tension) und gleicher Temperatur des gegebenen Volumens;

z,*) Zahl aus der Tabelle, gefunden unter dem (Barometerstand plus Tension) und gleicher Temperatur des gesuchten Volumens;

1,006 ist das Volumen von 1 CC. Gas trocken bei 760 Mm. Barometerstand und 0° Temperatur, auf seinen normalen Stand feucht berechnet.

Unter Normalstand wird ein Druck von 760 Mm. Barometerstand bei 0° Temperatur verstanden. Ob feuchter oder trockener Zustand wird besonders erwähnt.

Unter „beliebigem Stande" wird irgend ein Barometerstand und Temperatur angenommen, ob feuchter oder trockener Zustand wird jedesmal besonders erwähnt.

In der Berechnung der Tabelle ist die Tension nach Magnus angenommen.

1 Linie gleich 2,255 Mm.

I. Ein Gasvolumen von beliebigem Stande auf seinen normalen Stand zu reduciren.

Es sind hierbei folgende Fälle möglich:

a) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht, auf seinen Normalstand trocken zu reduciren.

$$x = \frac{m}{v}; \; m = 1000 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar., } 15^\circ \text{ C. feucht;}$$

$$x = \frac{1000}{1,1094} = 901,388 \text{ CC. normal trocken.}$$

b) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf seinen Normalstand feucht zu reduciren.

$$x = \frac{m\, 1,006}{v}; \; m = 1000 \text{ CC. bei } 27''2''' \text{ Bar. } 15^\circ \text{ C. feucht;}$$

$$x = \frac{1000 \times 1,006}{1,1094} = 906,796 \text{ CC. normal feucht.}$$

---

*) Man addire also zum Barometerstand des gegebenen resp. des gesuchten Volumens die der Temperatur desselben entsprechende Tension, gehe mit dieser Zahl als Barometerstand und mit der Temperatur des gegebenen resp. gesuchten Volumens in die Tabelle; die hier gefundene Zahl setze man für n resp. z.

c) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken, auf seinen Normalstand trocken.

$$x = \frac{m}{n};\ m = 1000\ \text{CC. bei } 27''2'''\ \text{Bar. } 15^\circ\ \text{C. trocken;}$$

$$x = \frac{1000}{1{,}0903\ ^*)} = 917{,}178\ \text{CC. normal trocken.}$$

d) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken auf seinen Normalstand feucht.

$$x = \frac{m\ 1{,}006}{n};\ m = 1000\ \text{CC. bei } 27''2'''\ \text{Bar. } 15^\circ\ \text{C. trocken;}$$

$$x = \frac{1000.1{,}006}{1{,}0903} = 922{,}681\ \text{C. normal feucht.}$$

II. Ein Gasvolumen von normalem Stande auf einen beliebigen Stand zu reduciren.

Hierbei sind nachstehende vier Fälle möglich:

a) Gasvolumen von normalem Stande trocken auf einen beliebigen Stand feucht (27″2‴ Bar. 15° C.)

$$x = my;\ m = 1000\ \text{CC. normal trocken; } x = 1000\ .\ 1{,}1094 = 1109{,}4\ \text{CC. bei } 27''2'''\ \text{Bar. } 15^\circ\ \text{C. feucht.}$$

b) Gasvolumen von normalem Stande trocken auf einen beliebigen Stand (27″2‴ Bar. 15 C.) trocken.

$$x = mz;\ m = 1000\ \text{CC. normal trocken; } x = 1000 \times 1{,}0903 = 1090{,}3\ \text{CC. bei } 27''2'''\ \text{Bar. } 15^\circ\ \text{C. trocken.}$$

c) Gasvolumen von normalem Stande feucht auf einen beliebigen Stand feucht (27″2‴ Bar. 15° C.)

$$x = \frac{my}{1{,}006};\ m = 1000\ \text{CC. norm. feucht; } x = \frac{1000 \times 1{,}1094}{1{,}006} = 1102{,}783\ \text{CC. bei } 27''2'''\ \text{Bar. } 15^\circ\ \text{C. feucht.}$$

d) Gasvolumen von normalem Stande feucht auf einen beliebigen Stand trocken (27″2‴ Bar. 15° C.).

$$x = \frac{mz}{1{,}006};\ m = 1000\ \text{CC. norm. feucht; } x = \frac{1000 \times 1{,}0903}{1{,}006} = 1083{,}797\ \text{CC. trocken bei } 27''2'''\ \text{Bar. } 15^\circ\ \text{C.}$$

III. Gasvolumen von beliebigem Stande auf einen andern beliebigen Stand zu reduciren.

Hierzu folgende mögliche Fälle:

---

*) Tension bei 15° C. = 12,677 Mm. = 5‴1,4 Mm.; 27″2‴ + 5‴1,4 Mm., hiermit und mit 15° C. findet man in der Tabelle die Zahl 1,0903.

a) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken auf das Volumen von einem andern beliebigen Stand trocken.

$x = \frac{zm}{n}$; m = 1000 CC. bei 29″2‴ Bar. 25° C. trocken;

$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}0903}{1{,}0508} = 1037{,}59$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. trocken.

b) Gasvolumen von beliebigem Stande trocken auf einen andern beliebigen Stand feucht zu reduciren.

$x = \frac{ym}{n}$; m = 1000 CC. bei 29″2‴ Bar. 25° C. trocken;

$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}1094}{1{,}0508} = 1055{,}76$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. feucht.

c) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf einen andern beliebigen Stand trocken zu reduciren.

$x = \frac{mz}{v}$; m = 1000 CC. bei 29″3‴ Bar. 25° C. feucht;

$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}0903}{1{,}0799} = 1009{,}63$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. trocken.

d) Gasvolumen von beliebigem Stande feucht auf einen andern beliebigen Stand feucht zu reduciren.

$x = \frac{my}{v}$; m = 1000 CC. bei 29″3‴ Bar. 25° C. feucht;

$x = \frac{1000 \,.\, 1{,}1094}{1{,}0799} = 1027{,}32$ CC. bei 27″2‴ Bar. 15° C. feucht.

Ueber die Bestimmung der in der Ackerkrume enthaltenen löslichen Stoffe *).

Von

Dr. Alph. Cossa,

Prof. der Chemie an dem technischen Institute zu Pavia.

Die Bestimmung der Menge und der Beschaffenheit der in der Ackerkrume enthaltenen, in Wasser löslichen Stoffe gehört ohne Zwei-

*) Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

fel zu den analytischen Processen, welche unumgänglich nothwendig sind, um über die Natur der verschiedenen Bodenarten ein richtiges Urtheil zu fällen. In der That kann man nur auf der Grundlage dieser Bestimmung die Summe der nährenden Bestandtheile kennen lernen, welche in dem Boden in einem solchen Zustande enthalten sind, dass sie von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt werden können; sei es nun, dass diese sie im Zustande der Lösung aufsaugen, sei es, dass die Pflanzen, wie v. Liebig annimmt, vermittelst der Saugwerkzeuge der Wurzeln jedesmal die nährenden Substanzen auflösen, mit welchen sie sich in unmittelbarer Berührung befinden *).

Soll die Bestimmung der löslichen Bestandtheile genaue Resultate liefern, so ist es nöthig, dass sie unter solchen Umständen ausgeführt werde, die sich den Vorgängen möglichst annähern, durch welche in der Natur das Wasser einen Theil der organischen und mineralischen Bestandtheile der Ackerkrume löst. Aber doch geht man nur allzuoft nicht mit dieser Vorsicht an eine solche Bestimmung. In Folge der mangelhaften Methoden, welche man bei diesen Untersuchungen befolgt, können die Resultate der chemischen Analyse keineswegs zur Grundlage eines genauen Urtheils über die Natur und folglich über die relative Ertragsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten dienen.

Viele Schriftsteller über landwirthschaftliche Chemie rathen an, man solle, um die Menge der löslichen Bestandtheile zu bestimmen, die Bodenprobe, welche man analysiren will, mit siedendem destillirtem Wasser erschöpfen, die so erhaltene Lösung nach und nach zur Trockne verdampfen und den Rückstand wägen. Gegen diesen Vorschlag lässt sich erstlich einwenden, dass es, wie sich aus den Untersuchungen Hoffmann's **) ergibt, wenn nicht unmöglich, wenigstens äusserst schwierig ist, eine Erde im eigentlichen Sinne mit Wasser zu erschöpfen. Ich habe mehrmals 500 Grm. Erde von verschie-

---

*) v. Liebig (Ueber das Verhalten der Ackerkrume zu den in Wasser löslichen Nahrungsmitteln der Pflanzen, München 1858) sprach die Meinung aus, dass die in dem Boden enthaltenen löslichen Bestandtheile, bevor sie von den Pflanzen absorbirt werden, mit einigen von den Bodenbestandtheilen eine Art von chemischer Verbindung eingehen, vermöge deren sie ihre Löslichkeit verlieren, und mit derselben auch ihre Fähigkeit in den Boden überzugehen und in demselben zu circuliren. Ueber diese neue Theorie des berühmten deutschen Chemikers sind die Vertreter der Pflanzenphysiologie noch getheilter Ansicht.

**) Ueber Qualität und Quantität der durch Wasser aufnehmbaren Bodenstoffe — Jahresbericht über die Fortschritte der Agrikulturchemie Bd. VI, p. 7.

dener Beschaffenheit mit einer verhältnissmässig grossen Menge (zwanzig Liter) destillirten Wassers ausgelaugt, bin aber nie dazu gelangt, die Erde vollständig der in ihr enthaltenen löslichen Stoffe zu berauben. Ich erhielt vielmehr, wenn ich nachher diese Erden mit einer neuen Menge Wassers behandelte und die Flüssigkeit sorgfältig verdampfte, stets einen geringen Rückstand.

Die Hauptschwierigkeit, welche uns entgegentritt, wenn man aus den Erden alle in denselben enthaltenen löslichen Bestandtheile ausziehen will, hängt meiner Meinung nach von den folgenden beiden Ursachen ab:

1) Von der Eigenschaft, die den Erden mit andern porösen Substanzen gemeinsam ist, dass, wenn sich in den Wassern, welche durch dieselben sickern, etwa mineralische Substanzen gelöst finden, sie dieselben festhalten, beinahe wie es die thierische Kohle hinsichtlich der Farbstoffe thut. Diese zum ersten Male im Jahre 1848 von Way und Thompson hervorgehobene und nachher von Huxtable und Brustlein studirte Eigenschaft, welche man gewöhnlich das Absorptionsvermögen des Bodens nennt, ist es, auf welche sich v. Liebig hauptsächlich beruft, um seine kurz vorher erwähnte neue Theorie über das Verhalten der Wurzelfasern der Pflanzen zu den löslichen Bodenbestandtheilen zu unterstützen.

2) Von der langsamen aber fortwährenden Zersetzung der im Boden enthaltenen organischen Substanzen. — In Folge dieser Zersetzung werden erstlich einige an sich unlösliche Humusverbindungen, indem sie sich in ihrer Molecularstructur verändern, im Wasser löslich. Sodann theilen diese löslich gewordenen Substanzen, einmal durch die Kohlensäure, welche sie während ihrer Verwandlung entwickeln, namentlich aber durch eine ihnen eigenthümliche Eigenschaft, dem Wasser die Fähigkeit mit, manche Mineralstoffe zu lösen, die an sich unlöslich sind. Diese letzte Eigenschaft der kohlenstoffhaltigen organischen Bodenbestandtheile wird durch die Untersuchungen Rissler's *) nachgewiesen, die dann von mir bis zum Jahre 1859 wiederholt worden sind **).

Hinsichtlich der Anwendung des siedenden Wassers zum Ausziehen der löslichen Bodenbestandtheile hat Professor Gaetano Can-

*) Recherches sur le sol arable — Archive des sciences phys. et nat. — T. I. p. 305. Genéve 1858.

**) Considerazioni e ricerche sull' assorbimento delle radici. — Nuovo Cimento. Vol. IX. Pisa 1859.



toni neuerdings mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass diess Verfahren fehlerhaft sei, da es ja klar ist, dass, weil die lösende Kraft des Wassers in der Regel mit der Temperatur steigt, die Stoffe, welche durch siedendes Wasser ausgezogen werden, uns keineswegs eine Vorstellung von der Menge der Stoffe geben können, welche der Boden unter den normalen Bedingungen, unter denen die Vegetationserscheinungen stattfinden, an das Wasser abgibt. *) Einige von Stöckhardt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und mit siedendem angestellte Versuche beweisen in unbestreitbarer Weise die Richtigkeit dieser Bemerkung. **)

Die Verwendung des siedenden destillirten Wassers zum Ausziehen der löslichen Bodenbestandtheile bringt nicht nur einen Irrthum in der Schätzung ihrer Gesammtmenge mit sich, sondern auch in der ihrer Beschaffenheit. — Zur Unterstützung dieser meiner Behauptung erwähne ich erstlich, dass der Boden einige Erdsalze enthält (wie beispielsweise schwefelsauren Kalk), die in der Wärme weniger löslich sind, als bei gewöhnlicher Temperatur. Man bedenke ferner, dass, wenn man die Bodenprobe, welche man mit Wasser behandeln will, kochen lässt, die Kohlensäure und einige ammoniakalische Verbindungen ausgetrieben werden, welche auf gewisse unlösliche Bestandtheile der Ackerkrume eine ziemlich erhebliche lösende Kraft ausüben.

In der That, um von der Wirkung zu schweigen, welche das mit Kohlensäure geschwängerte Wasser auf den Kalkstein ausübt, wer kennt nicht die lösende Wirkung eben dieses Gases auf den phosphorsauren Kalk der Knochen, eine Wirkung, die zuerst Berzelius in seinen classischen Untersuchungen über die Mineralwasser Karlsbad's hervorhob. Wem ist der Versuch Thénard's unbekannt, der, als er Elfenbeinplatten vierundzwanzig Stunden lang in Selterser Wasser gelassen hatte, sie erweicht fand, wie wenn sie mit einem durch eine stark wirkende Säure angesäuerten Wasser in Berührung gewesen wären?

Aber auch, wenn man den Boden mit kaltem destillirtem Wasser auslaugt, erhalten wir keine solchen Resultate, dass wir daraus ersehen könnten, was wirklich in der Natur durch die Wirkung des Wassers auf das Erdreich stattfindet. In der That enthält sowohl das atmo-

---

*) Sulle analisi dei terreni coltivabili per gli scopi agricoli — Atti della Società Italiana di Scienze naturali — Milano 1865.

**) Der chemische Ackersmann 1858, p. 181.

sphärische Wasser, als das, welches im Boden circulirt, ausser der Kohlensäure Spuren von Salpetersäure, von ammoniakalischen Salzen und von fixen Substanzen, vermöge deren es eine weit intensivere lösende Kraft ausüben kann, als die ist, welche dem chemisch reinen Wasser auf einige der die Ackerkrume bildenden Elemente zukommt.*)

Als Grundlage für diese Betrachtungen lässt sich annehmen, dass man, um für den Werth eines Bodens hinsichtlich der Menge und der Beschaffenheit der nährenden Stoffe, welche er den auf demselben zu ziehenden Pflanzen darbieten kann, ein weniger unsicheres Kriterium zu erhalten, den Boden nicht mit destillirtem Wasser behandeln dürfe, sondern mit einem Wasser, das sich seiner Zusammensetzung nach von den atmosphärischen und den Bodenwassern möglichst wenig entfernt. Da jedoch diese Wasser, wie oben angegeben, keine constante Zusammensetzung haben, so halte ich es für gerathener, um immer unter einander vergleichbare Resultate zu erhalten, als Lösungsmittel mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bei gewöhnlichem Wärmegrade und Drucke anzuwenden.

---

*) Während des Jahres 1865 habe ich viele Bestimmungen über die Menge der in dem Regenwasser enthaltenen fixen Substanzen gemacht. Aus diesen meinen Bestimmungen, welche in dem Bollettino della meteorologia italiana pubblicato per cura del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio (Nr. 8, 18 und 39 von 1865) verzeichnet sind, ergibt sich, dass diese Menge fixer Substanzen nach dem Mittel der in jeder Jahreszeit stattgefundenen Regenfälle, im Sommer grösser ist als in den kalten Monaten. Doch finden sich von einem Monate zum andern, und noch mehr zwischen den in demselben Monate verglichenen Regenfällen sehr erhebliche Differenzen. So fanden sich beispielsweise, während der Regen vom 11ten August per Liter 0,0160 fixe Substanzen enthielt, in dem des folgenden Regentages, des 14ten, 0,0950 Grm. vor.

Auch in der Menge der in dem Regenwasser des nämlichen Monats enthaltenen Salpetersäure begegnet man erheblichen Differenzen, wie sich diess aus den Bestimmungen ergibt, die ich nach der Boussingault'schen Methode an den im Monat Juni 1865 gefallenen Regen gemacht habe:

	Salpetersäure in einem Liter Wasser.
Regen am 4ten	1,830 Mgrm.
„ „ 5ten	0,610 „
„ „ 15ten	2,672 „
„ „ 25ten	0,786 „
Hagel „ 29ten	1,237 „
Regen in der Nacht am 29ten	0,457 „
„ am 30ten	0,825 „

Um die Unterschiede zu bestimmen, welche sich in den Resultaten der Analysen ergeben, je nachdem die löslichen Stoffe mit destillirtem Wasser ausgezogen werden, oder mit solchem, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, habe ich eine zahlreiche Reihe von Versuchen angestellt, ein Gedanke, der mir durch das Lesen von Prof. Emil Wolff's Entwurf zur Bodenanalyse an die Hand gegeben ward. Bei allen meinen Untersuchungen wurde die Erde, sowohl mit dem durch Kochen von Luft befreiten Wasser, als mit dem, welches mit Kohlensäure gesättigt war, acht Tage lang in vollkommen geschlossnen Recipienten in Berührung gelassen. Nach dieser Zeit wurden in einem aliquoten Theile der sorgfältig filtrirten Flüssigkeit die Mengen der flüchtigen (organischen) und fixen (mineralischen) Substanzen bestimmt, welche darin gelöst gewesen waren, indem die Resultate davon auf das Gewicht der Erde bezogen wurden, welches dem Volumen der bei jeder Untersuchung verdampften Flüssigkeit entsprach. Die mittelst Schwefelsäure aus weissem Marmor dargestellte Kohlensäure ward erst mit destillirtem Wasser gewaschen, dann liess ich dieselbe durch eine lange mit kleinen Stückchen kohlensauren Kalks gefüllte Röhre streichen, um die Gefahr zu beseitigen, dass kleine Mengen Schwefelsäure mechanisch in das Wasser fortgerissen würden, welches zum Ausziehen der Erde bestimmt war.

Die Resultate dieser Untersuchungen finden sich in den beiden folgenden Uebersichtstafeln verzeichnet. In der ersten sind die Mengen der in destillirtem Wasser löslichen Substanzen verzeichnet, welche in hundert Gewichtstheilen der getrockneten Erde enthalten waren; während in der zweiten Uebersichtstafel die löslichen Substanzen angegeben sind, welche man erhielt, wenn man eine gleiche Menge Erde mit Wasser behandelte, das bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure gesättigt war. Die Temperatur schwankte während der von mir unternommenen Versuche zwischen elf und vierzehn Grad Celsius.

Die Hauptresultate der von mir über die in der Ackerkrume enthaltenen löslichen Stoffe angestellten Versuche lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die Gesammtmenge der fixen (mineralischen) und flüchtigen (organischen) Substanzen, welche von kaltem destillirtem Wasser gelöst wurden, schwankte in sechsunddreissig Bodenproben zwischen 0,688 und 0,064 auf je hundert Gewichtstheile Erde. Nur bei den mit Nummer 36 und 37 bezeichneten Bodenarten betrugen die löslichen Stoffe mehr als 1/2 Proc. (0,688 und 0,504). Bei den gewöhnlichen

Erste Uebersichtstafel.

Mit reinem destillirtem Wasser angestellte Versuche.

Boden-probe.	Flüchtige und organische Stoffe.	Fixe anorganische Stoffe.	Summe der gelösten Substanzen.	Verhältniss der flüchtigen und organischen Stoffe zu den fixen anorganischen.
1	0,036	0,034	0,070	1 : 0,944
2	0,1184	0,0763	0,1947	1 : 0,644
3	0,068	0,052	0,120	1 : 0,765
4	0,032	0,032	0,064	1 : 1,000
5	0,053	0,064	0,117	1 : 1,204
7	0,0413	0,0447	0,0860	1 : 1,082
8	0,1309	0,0862	0,2171	1 : 0,658
9	0,0420	0,0500	0,0920	1 : 1,190
10	0,0640	0,0840	0,1480	1 : 1,312
11	0,0740	0,0580	0,1320	1 : 0,783
12	0,0460	0,0460	0,0920	1 : 1,000
13	0,0733	0,0600	0,1333	1 : 0,818
14	0,0833	0,0833.	0,1666	1 : 1,000
15	0,1366	0,0834	0,2200	1 : 0,610
16	0,1100	0,0900	0,2000	1 : 0,818
17	0,0400	0,0530	0,0930	1 : 1,325
18	0,0800	0,0666	0,1466	1 : 0,832
19	0,052	0,076	0,128	1 : 1,461
20	0,026	0,038	0,064	1 : 1,461
21	0,1066	0,0667	0,1733	1 : 0,625
22	0,0933	0,0667	0,1600	1 : 0,714
23	0,1140	0,0480	0,1620	1 : 0,421
24	0,1733	0,1067	0,2800	1 : 0,615
25	0,0800	0,0533	0,1333	1 : 0,666
26	0,0933	0,0533	0,1466	1 : 0,571
27	0,0853	0,0480	0,1333	1 : 0,562
28	0,1200	0,0586	0,1786	1 : 0,488
29	0,1013	0,0720	0,1733	1 : 0,710
30	0,1333	0,0533	0,1866	1 : 0,399
31	0,0347	0,0373	0,0720	1 : 1,074
32	0,0853	0,0587	0,1440	1 : 0,688
33	0,0844	0,0489	0,1333	1 : 0,579
34	0,0853	0,0747	0,1600	1 : 0,875
35	0,0864	0,0469	0,1333	1 : 0,542
36	0,3493	0,3395	0,6888	1 : 0,971
37	0,2000	0,3040	0,5040	1 : 1,520

Zweite Uebersichtstafel.

Versuche, welche mit destillirtem Wasser angestellt wurden, das mit Kohlensäure gesättigt war.

Bodenprobe.	Flüchtige und organische Stoffe.	Fixe anorganische Stoffe.	Summe der gelösten Substanzen.	Verhältniss der flüchtigen und organischen Stoffe zu den fixen anorganischen.	Verhältniss der Summen der von reinem destillirtem Wasser gelösten Substanzen zu den von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelösten.
9	0,100	0,120	0,220	1 : 1,200	1 : 2,391
10	0,112	0,164	0,276	1 : 1,464	1 : 1,864
11	0,134	0,126	0,260	1 : 0,940	1 : 1,969
12	0,080	0,080	0,160	1 : 1,000	1 : 1,739
13	0,080	0,120	0,200	1 : 1,500	1 : 1,500
14	0,136	0,148	0,284	1 : 1,088	1 : 1,704
15	0,216	0,200	0,416	1 : 0,925	1 : 1,890
16	0,180	0,180	0,360	1 : 1,000	1 : 1,800
17	0,080	0,088	0,168	1 : 1,100	1 : 1,806
18	0,080	0,180	0,260	1 : 2,250	1 : 1,773
21	0,1253	0,1467	0,2720	1 : 1,170	1 : 1,569
22	0,1546	0,2000	0,3546	1 : 1,293	1 : 2,216
23	0,1520	0,1146	0,2666	1 : 0,753	1 : 1,645
24	0,2400	0,1733	0,4133	1 : 0,722	1 : 1,476
25	0,1013	0,0907	0,1920	1 : 0,895	1 : 1,440
26	0,1546	0,1387	0,2933	1 : 0,897	1 : 2,000
27	0,1386	0,1067	0,2453	1 : 0,769	1 : 1,844
28	0,1466	0,1334	0,2800	1 : 0,909	1 : 1,567
29	0,1200	0,1466	0,2666	1 : 1,221	1 : 1,538
30	0,1946	0,1067	0,3013	1 : 0,548	1 : 1,614
31	0,040	0,080	0,120	1 : 2,000	1 : 1,666
32	0,080	0,426	0,506	1 : 5,325	1 : 3,513
33	0,1657	0,0876	0,2533	1 : 0,528	1 : 1,900
34	0,0506	0,1814	0,2320	1 : 3,584	1 : 1,450
35	0,1493	0,1120	0,2613	1 : 0,736	1 : 1,960
36	0,3680	0,3853	0,7533	1 : 1,047	1 : 1,093
37	0,552	0,668	1,220	1 : 1,209	1 : 2,420

Bodenarten erreichten sie nie 0,3 Proc., vielmehr ergab das Mittel aus vierunddreissig an eben so vielen verschiedenen Bodenarten gemachten Bestimmungen 0,142 Proc.

2) Bei dem grössern Theile der von mir mit reinem und kaltem destillirtem Wasser behandelten Bodenarten (bei 24 von 36) enthalten die löslichen Substanzen die organischen Stoffe in grösserer Menge als die mineralischen. Dieser Umstand kann vielleicht seine Erklärung finden in der fast ausschliesslich kieseligen Natur des grösseren Theils der Bodenarten, welche der Gegenstand meiner Untersuchungen waren. In der That, da man aus den Versuchen von Boussingault und Léwy weiss, dass die Luft, welche sich in Quarzsandboden vorfindet, eine geringere Menge Kohlensäure enthält, als die, welche in Boden von anderer Beschaffenheit vorkommt, so ist es natürlich, das geringere Verhältniss von gelösten mineralischen Stoffen der verhältnissmässig geringen Anwesenheit der Kohlensäure zuzuschreiben, da diese, wie schon oben angegeben, in erheblichem Maasse lösend wirkt.

3) Das mit Kohlensäure gesättigte destillirte Wasser entzog immer bei allen von mir angestellten Untersuchungen eine grössere Menge von Stoffen, im Vergleich mit der, welche von reinem destillirtem Wasser ausgezogen wurde. (Zweite Uebersichtstafel, letzte Spalte).

4) Bei den von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelösten Substanzen war das Verhältniss der mineralischen Stoffe zu den organischen immer grösser als das, welches sich bei den Substanzen ergab, die von denselben Bodenproben an gasfreies destillirtes Wasser abgegeben wurden. Diess letzte Resultat ist ein weiterer Beweis, von wie grosser Bedeutung die Kohlensäure dafür ist, dass zur Entwickelung der Vegetabilien nothwendige, an und für sich unlösliche und somit nicht direct absorbirbare Substanzen in löslichen Zustand übergeführt werden.

Spritzflasche für riechende Flüssigkeiten.

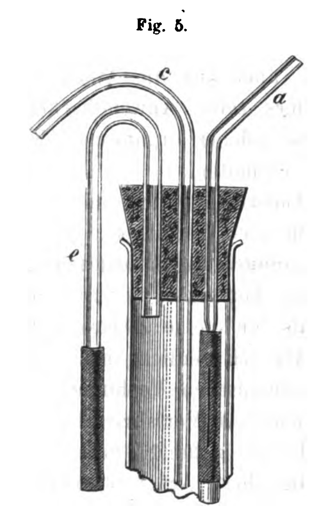
Von

Dr. Emil Jacob

Die Einrichtung und Art meiner Spritzflasche für riechende Flüssigkeiten geht aus der beistehenden Figur leicht hervor.

Als Propf dient ein dreifach durchlöcherter Gummistopfen. Am Einblaserohr a Fig. 5 ist ein Bunsen'sches Kautschukventil angebracht. Die Steigeröhre c ist die gewöhnliche bei Spritzflaschen gebräuchliche. Das dritte Rohr e ist mit einem nach unten hängenden, unten offenen, dünnen Kautschukröhrchen verbunden, das beim Anfassen der Spritzflasche mit ergriffen und durch den Druck der Finger geschlossen wird. Bläst man nun in a, während e geschlossen ist, so erhält man den gewöhnlichen Strahl aus c; man kann aber jetzt den Mund vom Blaserohr entfernen, ohne dass der Strahl aufhört und ohne dass der Mund des Bläsers vom Geruche des Inhalts der Spritzflasche belästigt wird. Der Strahl wird sofort unterbrochen, wenn der Finger den Druck an dem Kautschukröhrchen vermindert.

Fig. 5.



Ich habe diese Spritzflasche schon für Ammoniak, wie für Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser angewandt und sie im Gebrauche sehr bequem gefunden.

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch Verbrennen mit Sauerstoffgas und Bleihyperoxyd.

Von

C. M. Warren *).

In meiner früheren Abhandlung „Abgeändertes Verfahren zur Elementaranalyse organischer Körper durch Verbrennen im Sauerstoffstrom" **)

*) Vom Verfasser mitgetheilt. Aus dem Englischen übertragen von der Redaction.

**) Diese Zeitschrift 1864, p. 272.

habe ich ausschliesslich die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in flüssigen, flüchtigen Kohlenwasserstoffen behandelt, da sich meine Versuche bis zu jener Zeit nur auf Körper dieser Klasse beschränkt hatten. Es ist indessen meine Absicht gewesen, dieses Verfahren auch auf die Analyse anderer Körperklassen auszudehnen und besonders seine Anwendbarkeit, nach geeigneten Modificationen, zur Analyse solcher organischer Körper zu erproben, welche fremde Elemente enthalten.

Andere Arbeiten, mit denen ich damals beschäftigt war, und bei welchen das Verfahren, von dem ich reden will, nur zufällig zur Anwendung kam, haben mich, wie ich schon in der angeführten Mittheilung bemerkte, verhindert, die Untersuchungen weiter auszudehnen, als für meine Zwecke erforderlich war.

Als ich neulich in der Lage war, Schwefel in flüssigen, flüchtigen organischen Verbindungen zu bestimmen, und keines der bisher gebräuchlichen Verfahren hierzu geeignet erschien, so wurde ich natürlich darauf geführt, mein Sicherheitsrohr und einen Sauerstoffstrom auch für diese Art von Analysen in Anwendung zu bringen. Aber die Thatsache, dass Schwefel durch Verbrennen im Sauerstoffstrom gewöhnlich nur theilweise in Schwefelsäure übergeführt wird, schien eine schwer zu überwältigende Schwierigkeit. Es fiel mir aber bald ein, dass die bekannte Reaction zwischen schwefliger Säure und Bleihyperoxyd, durch welche die erstere vollkommen in Schwefelsäure übergeführt wird, wohl geeignet sei, diese Schwierigkeit zu überwinden. Ferner fiel mir ein, dass, indem man das Bleihyperoxyd in der Weise, die ich bald beschreiben werde, in das Verbrennungsrohr einführt und es daselbst in einer Temperatur erhält, welche die Verdichtung des Wassers unmöglich macht, es gelingen muss, in derselben Substanzmenge den Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel zu bestimmen. Diese Erwartung hat sich bestätigt. *)

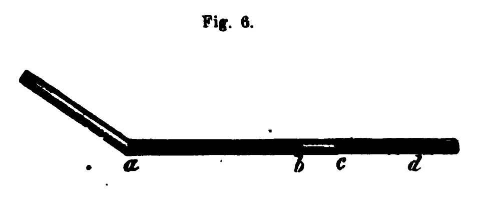
---

*) Carius (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1860 Bd. 116, p. 28) hat beobachtet, dass bei der Verbrennung schwefelreicher Substanzen mit Kupferoxyd die Kohlenstoffbestimmung zu hoch ausfällt, wenn man, wie gewöhnlich, ein Rohr mit Bleihyperoxyd zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat einschaltet. Andererseits fand er, dass bei kohlenstoffreichen Substanzen die Resultate für Kohlenstoff zu niedrig ausfielen. Im letzteren Falle wurde angenommen, dass das Bleihyperoxyd Kohlensäure zurückgehalten habe, im ersteren Falle, dass schweflige Säure unabsorbirt durch das Bleihyperoxyd durchgegangen sei.

Man kann sich die unvollständige Absorption der schwefligen Säure ver-

Da ich in meiner angeführten Mittheilung die Construction und Anwendung des zu meinem Verfahren erforderlichen Apparates schon beschrieben habe, so beschränke ich mich darauf, die Veränderungen zu besprechen, welche nöthig geworden sind, um mein Verfahren für diesen speciellen Zweck brauchbar zu machen.

Fig. 6.



Der Raum zwischen a u. b Fig. 6 im Verbrennungsrohr ist mit reinem Asbest ausgefüllt, darauf folgt ein ungefähr zwei Zoll langer leerer Raum zwischen b und c, dann ein fester Stopfen Asbest, hierauf ein drei bis vier Zoll langer Raum gefüllt mit der Mischung von reinem Asbest und Bleihyperoxyd von c bis d, endlich der Stopfen von reinem Asbest bei d. Da die gebildete Schwefelsäure von dem Bleihyperoxyd absorbirt und hierdurch später bestimmt werden soll, so ist es nöthig – um nicht die ganze Menge des Asbestes behandeln zu müssen, was mühsam sein würde, und damit die Schichte a - b für spätere Versuche

---

nünftigerweise so erklären, dass sich in dem Bleihyperoxyd ein Canal gebildet habe, was auch beim Arbeiten mit einem so schweren Pulver leicht vorkommen kann. Durch einen solchen Canal konnte schweflige Säure in geringer Menge durchgehen, ohne mit dem Bleihyperoxyd überhaupt in Berührung zu kommen. Man sieht leicht ein, dass die Bildung eines solchen Canals bei Anwendung meines Verfahrens, nach welchem man das Bleihyperoxyd mit einer grossen Asbestmenge vermischt, vermieden wird. Der Asbest dient dazu, die Porosität der Masse zu vergrössern und damit die Möglichkeit, dass schweflige Säure unabsorbirt den Apparat verlasse, zu verringern. Ich kann hierbei bemerken, dass bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom, bei Gegenwart von Asbest die Menge der schwefligen Säure, welche bis zum Bleihyperoxyd gelangt, keine sehr grosse ist. Bei einem vorläufigen Versuch, in welchem das Bleihyperoxyd durch kohlensaures Natron ersetzt worden war (die analysirte Substanz war Schwefelkohlenstoff), wurde gefunden, dass das kohlensaure Natron etwa 9 Proc. vom Aequivalent des Schwefels aufgenommen hatte und es ist wahrscheinlich, dass das Fehlende von dem angewandten unreinen Asbest zurückgehalten wurde.

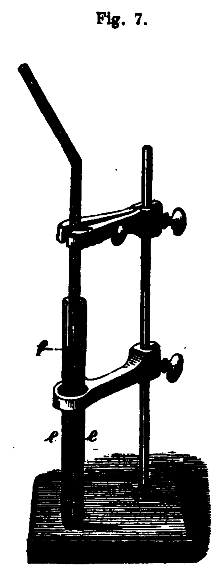
In Bezug auf die anderen Fehlerquellen, welche Carius in der Kohlenstoffbestimmung erwähnt, mag die Bemerkung genügen, dass bei meinem Verfahren das Bleihyperoxyd auf einer so hohen Temperatur erhalten wird, dass die Absorption von Kohlensäure durch dasselbe ganz unmöglich erscheint.

geeignet bleibe — den Asbestpfropfen bei c sehr dicht zu machen, damit kein Bleihyperoxyd in den leeren Raum b-c hineinfallen kann.

Wie schon bemerkt, hat das Mischen des Bleihyperoxydes mit Asbest den Zweck, die Bildung eines Canals zu verhindern. Auf diese Weise wird schon eine kleine Schichte der Mischung von Asbest mit Bleihyperoxyd genügend sein, die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu bewirken. Die Verbrennung wird genau so geleitet, wie es bei der alleinigen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes üblich ist, nur wird der Theil des Rohres, welcher das Bleihyperoxyd enthält, auf einer Temperatur erhalten, welche die Verdichtung des Wasserdampfes in ihr und in dem Stopfen unmöglich macht, die aber nicht so hoch steigen darf, um eine Zersetzung des Bleihyperoxydes befürchten zu lassen. Wie gewöhnlich wird das gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohr, die Kohlensäure in einem Liebig'schen Kaliapparate mit vorgelegter Mulder'scher Röhre absorbirt.

Nachdem die Verbrennung beendet, und das Rohr abgekühlt ist, wird dasselbe vorsichtig von dem Ofen entfernt, die Mischung von Bleihyperoxyd und Asbest mit einem Drahte in ein Becherglas entleert und das Rohr in ein anderes, an einem Ende zugeschmolzenes Rohr ee umgekehrt hineingeschoben, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist. Das Gemisch von Bleihyperoxyd und Asbest wird in dem Becherglas mit einer starken Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron übergossen und 24 Stunden, unter häufigem Umschütteln, stehen lassen. *)

Fig. 7.



Auch in das Rohr ee giesst man eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron bis das Niveau den Punkt f an dem Verbrennungsrohr erreicht, d. h. die Lösung ein wenig oberhalb des Punktes c, an welchem sich der Asbestpfropfen befindet, steht und lässt auch diese Lösung 24 Stunden stehen. Nachdem eine genügende Zeit verflossen und man annehmen kann, dass die Reaction vollendet sei, wird die Lösung, einschliesslich des Inhaltes des Rohres ee von dem Asbestgemisch abfiltrirt und das Verbren-

*) H. Rose, Traité complet de Chim. analyt., p. 662.

nungsrohr sorgfältig abgespült. Das Asbestgemisch wird auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt und die Schwefelsäure nach üblicher Art durch Chlorbaryum gefällt.

Die folgenden Beleganalysen von Schwefelkohlenstoff zeigen den Grad der Genauigkeit der Resultate, welche bei Anwendung dieses Verfahrens erreicht werden.

Das angewendete Präparat war käuflicher Schwefelkohlenstoff, welcher durch Rectification gereinigt worden war.

Analyse 1. 0,1414 Grm. Schwefelkohlenstoff gaben 0,0806 Grm. Kohlensäure und 0,8592 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	$C = 6$	15,61	15,79
Schwefel	$S_2 = 32$	83,70	84,21
		99,31	100,00

Analyse 2. 0,274 Grm. Schwefelkohlenstoff gaben 0,158 Grm. Kohlensäure und 1,6768 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	$C = 6$	15,73	15,79
Schwefel	$S_2 = 32$	84,05	84,21
		99,78	100,00

Analyse 3. Bei dieser Analyse war ich verhindert, den Kohlenstoff zu bestimmen. 0,1537 Grm. Schwefelkohlenstoff gaben 0,9461 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,50 Proc. Schwefel.

Das angewendete Gemisch von Asbest und Bleihyperoxyd war dasselbe, welches bei der vorhergehenden Analyse gedient hatte und es ist möglich, dass dasselbe noch etwas unzersetztes schwefelsaures Bleioxyd enthielt, da die Schwefelbestimmung um 0,3 Proc. zu hoch ausfiel, während sie bei der vorigen Analyse um ein Geringes unter der theoretisch berechneten Menge blieb. Da ich der Meinung bin, dass die eben angeführten Resultate genügend sind, um die Methode als eine gute erscheinen zu lassen, so habe ich es nicht für nöthig gehalten, noch weitere Analysen dieser Substanz auszuführen. Jch will noch bemerken, dass ich das Verfahren auch zur Analyse wasserstoffhaltiger Körper angewandt und dabei befriedigende Resultate erhalten habe, welche ich demnächst veröffentlichen werde.

Der so erlangte wichtige Vortheil, in derselben Substanzmenge die verschiedenen Elemente bestimmen zu können, sichert meiner

Methode, wenn man die einfache Ausführung des Verfahrens bedenkt, wie ich glaube, den Vorzug vor den bisher gebräuchlichen älteren Methoden.

Ueber ein neues Verfahren zur Analyse chlorhaltiger Substanzen.

Von

Demselben.

Organische chlorhaltige Körper — und wahrscheinlich auch bromhaltige — können nach einem Verfahren analysirt werden, welches demjenigen analog ist, das ich soeben schon für schwefelhaltige Substanzen beschrieben habe. Wie in jenem Verfahren, so wird auch in diesem die Substanz auf die Weise im Sauerstoffstrom verbrannt, welche ich in meiner ersten Abhandlung über organische Elementaranalyse beschrieben habe *). Das Chlor wird während der Verbrennung, ähnlich wie bei der Analyse von Schwefelverbindungen, im vorderen Theile des Rohres, durch eine geeignete Substanz absorbirt. Nach Beendigung des Versuches wird in dieser Substanz das Chlor nach gewöhnlicher Methode bestimmt.

Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor werden in derselben Substanzmenge, und zwar auf ähnliche Weise, wie schon früher für einfache Kohlenwasserstoffe beschrieben wurde, bestimmt.

Bei Ausführung des Verfahrens entstand eine Schwierigkeit in der Wahl einer das Chlor absorbirenden Substanz, welche keine Spur von Kohlensäure oder Wasser zurückhält.

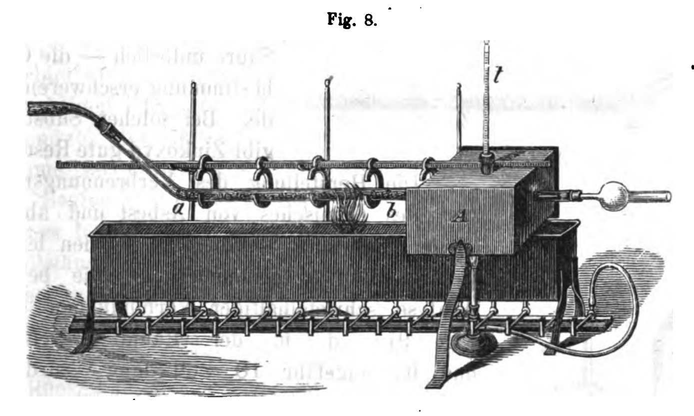
Man konnte eine solche Substanz nur unter den Oxyden der schweren Metalle, welche sich durch ihre grosse Affinität zu Chlor und die geringe Affinität zu Kohlensäure auszeichnen, suchen. Allein der Umstand, dass die meisten Chloride dieser Metalle zu flüchtig, oder bei zu niederer Temperatur zersetzbar sind, bot eine der hauptsächlichsten Schwierigkeiten. Die absorbirende Substanz muss aber eine so hohe

*) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 272

Hitze ertragen können, dass weder Kohlensäure absorbirt, noch Wasser verdichtet werden kann. Die Temperaturfrage wurde, wie leicht einzusehen, eine hervorragende, da das Gelingen des Verfahrens davon abhängt, die Temperatur der absorbirenden Substanz so zu reguliren, wie die befriedigendsten Resultate erhalten werden. Meine erste Sorge war daher ein Mittel zu finden, welches erlaubte, die nöthige Gewalt über die Temperatur desjenigen Theiles des Verbrennungsrohres, welches die absorbirende Substanz enthält, ausüben zu können.

Zu diesem Zwecke diente ein Luftbad aus Eisenblech A Fig. 8 mit zwei Löchern zur Aufnahme des Verbrennungsrohres a-b und einem Tubulus für ein Thermometer t bestimmt. Das eine Ende des Luftbades

Fig. 8.



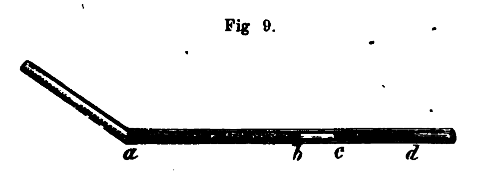
ruht auf dem Verbrennungsofen und das andere Ende, welches einige Zoll vor den Verbrennungsofen hinausragt, um für eine Lampe Platz zu machen, wird von einem auf dem Tische ruhenden Fusse getragen. Die Kugel des Thermometers befindet sich mitten im Luftbade dicht neben dem Verbrennungsrohr.

Die Temperatur des Luftbades und folglich auch die der im Verbrennungsrohr befindlichen Substanz kann man leicht durch einen, unter dem vorderen Ende des Luftbades befindlichen Bunsen'schen Brenner reguliren (siehe Fig. 8). Mit Ausnahme der Anwendung eines Luftbades ist der Apparat derselbe, wie er zur Analyse schwefelhaltiger Substanzen angewendet wird. Dieser ist aber in den früheren Abhandlungen ausführlich beschrieben.

Das durch Fällen mit Kalilauge und Ausglühen über einer Gasflamme erhaltene braune Kupferoxyd ist die zur Absorption des Chlors geeignetste Substanz.

Schwer verbrennliche Substanzen wie Chloroform können nicht durch Sauerstoff in Berührung mit Asbest verbrannt werden, sie bedürfen vielmehr der Gegenwart eines Körpers, welcher grosse Verwandtschaft zum Chlor besitzt, da sich sonst in dem leeren Theile des Rohres von b-c Fig. 9, ein flüssiger, schwer flüchtiger Körper — wahrscheinlich Chlorkohlenstoff — condensirt, welcher dann nicht vollständig verbrannt werden kann. In solchen Fällen wird der Asbest in dem hinteren Theil des Rohres, wo die Verbrennung stattfindet, mit der absorbirenden Substanz gemischt. Es ist einleuchtend, dass das Kupferoxyd diesem Zwecke nicht entsprechen würde, da bei einer so hohen Temperatur sich Kupferchlorid bildete, welches — in verdünnter Säure unlöslich — die Chlorbestimmung erschweren würde. Bei solchen Substanzen gibt Zinkoxyd gute Resultate.

Fig 9.



Die Herstellung des Verbrennungsrohres und des Gemisches von Asbest und absorbirender Substanz ist dieselbe — den letztgenannten Fall ausgenommen — wie bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen (siehe Fig. 9); d. h. der Raum zwischen a und b, ungefähr 10 Zoll lang, wird mit reinem Asbest gefüllt, der ungefähr 2 Zoll lange Raum von b-c bleibt leer, bei c befindet sich ein dichter Asbestpfropfen, der 4—5 Zoll lange Raum zwischen c und d wird mit einem innigen Gemisch von Asbest und braunem Kupferoxyd gefüllt und endlich bei d ein dichter Asbestpfropfen angebracht.

Fig. 10.

Nach der Verbrennung wird das Chlorid mit dem überschüssigen Oxyd mittelst verdünnter Salpetersäure aus dem Asbest ausgezogen. Um die Entfernung der an den Röhrenwänden anhängenden Theilchen zu erleichtern, bedient man sich zweckmässig des in Fig. 10 abgebildeten Apparates, ähnlich wie bei der Analyse schwefelhaltiger Körper.

I. Versuche das Chlor in schwerverbrennlichen Substanzen durch Blei- und Kupferoxyd im vorderen Theil des Verbrennungsrohres zu absorbiren.

Um das Verfahren für schwer verbrennbare Körperclassen zu erproben, wurde wegen seines geringen Wasserstoffgehaltes käufliches Chloroform zur Analyse verwendet. Das Präparat wurde zuerst durch Rectification gereinigt, wonach sein Siedepunkt mit dem in Gerhardt's Traité de Chimie angegebenen übereinstimmte. Nach gewöhnlicher Methode geprüft, konnte keine Verunreinigung darin nachgewiesen werden.

Versuch 1. Ein Gemisch von Bleioxyd und Asbest wurde, wie vorhin beschrieben, in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres zwischen c und d Fig. 9 eingebracht. Da angenommen wurde, dass Chlorblei eine ziemlich hohe Temperatur ertragen könne, ohne sich zu verflüchtigen oder zersetzt zu werden, so wurde in diesem Falle die Anwendung des Luftbades unterlassen und das Oxyd mit einer kleinen Flamme ausserhalb des Verbrennungsrohres gelinde erhitzt. Kurz nach Beginn der Verbrennung begannen sich an die Wände des leeren Raumes b-c Fig. 9 kleine Tröpfchen anzusetzen — ein Zeichen der unvollständigen Verbrennung, obgleich unzweifelhaft ein Sauerstoffüberschuss vorhanden war. Dieser flüssige Anflug, der wie schon bemerkt, als ein Chlorkohlenstoff angesehen werden muss, war schwer und nicht ohne partielle Zersetzung flüchtig; er hinterliess einen braunen Rückstand, der sich im Sauerstoffstrom nur unvollständig verbrennen liess. Die hohe Temperatur, die erforderlich war um diesen Anflug zu verbrennen, verursachte eine übermässige Erhitzung des hinteren Theiles des Bleioxyd- und Asbestgemisches, und ist es diesem Umstande wahrscheinlich grösstentheils zuzuschreiben, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu hoch ausfiel. Aus späteren Analysen ergab sich indessen, dass das angewendete Chloroform einen viel grösseren Procentgehalt an diesen Elementen — besonders an letzterem — enthielt, als der Formel des Chloroforms entspricht. Der eben angeführte Versuch ergab 11,47 Proc. Kohlenstoff und 1,87 Proc. Wasserstoff, während die Formel nur 10,07 Proc. Kohlenstoff und 0,85 Proc. Wasserstoff verlangt. Das Gemisch von Asbest, Bleioxyd und Chlorblei wurde aus dem Rohre entfernt und auf gewöhnliche Art mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, um ein lösliches Chlorid zu erhalten. Diese Operation ist sehr langwierig, selbst nach 14tägiger Behandlung unter häufigem Schütteln und Erneuern der Lösung war

das Chlorblei noch nicht vollständig zersetzt. In Folge dessen wurde diese Operation aufgegeben.

Da in den Lehrbüchern diese Methode zur Bestimmung des Chlors im Chlorblei empfohlen wird, so bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die angewandte grosse Hitze die Bildung eines Oxychlorides verursacht hatte, welches ohne Zweifel viel langsamer von dem Bicarbonat zersetzt wird.

Dieser einzelne Versuch beweist also nicht, dass die Anwendung von Bleioxyd in Fällen, wo leicht verbrennliche Substanzen zur Analyse vorliegen, und eine zu starke Hitze vermieden wird, keine guten Resultate geben könne; man wird aber unzweifelhaft vorziehen, eine Substanz anzuwenden, welche direct ein lösliches Chlorid gibt.

Versuch 2. Derselbe wurde gerade so geleitet wie der vorhergehende, nur mit dem Unterschied, dass Kupferoxyd statt Bleioxyds angewandt wurde. Das Resultat war jedoch nicht besser. Obgleich man sicher sein konnte, dass ein Sauerstoffüberschuss vorhanden war, so zeigte sich doch in dem leeren Raum der schwer flüchtige Anflug.

Ich bin daher der Ansicht, dass das Chloroform im Sauerstoff allein nicht vollständig verbrennbar ist, sondern dass man eine Substanz, welche zum Chlor grosse Verwandtschaft besitzt, da mit dem Asbest mischen muss, wo die Verbrennung stattfindet.

II. Versuche mit Zinkoxyd und Asbest im hinteren Theile des Verbrennungsrohres als chlorabsorbirendes Gemisch bei der Analyse schwerverbrennlicher Substanzen.

Wie schon angeführt ist der Hauptzweck dieser Versuchsreihe der gewesen, festzustellen, ob die Gegenwart eines Oxydes, welches fähig ist sich mit Chlor zu verbinden, die Bildung der oben erwähnten schwer flüchtigen Verbindung verhindern würde, um so die vorhandene Lücke in dem Verfahren auszufüllen.

Versuch 1. 3 Grm. Zinkoxyd wurden in einem Mörser mit der zum Füllen des Raumes a-b Fig. 9 nöthigen Menge Asbest gemischt und dieser Theil des Rohres wie gewöhnlich damit gefüllt. Ein ähnliches Gemisch aus nur einem Grm. Zinkoxyd mit Asbest befand sich in dem Theil c-d. Der Raum b-c wurde immer leer gelassen, um die Wirkung des Gemisches beobachten zu können. Der Flüchtigkeit des Chlorzinks halber wurde, um die Temperatur controliren zu können, das Luftbad angewendet, und dieselbe nicht über 160° gesteigert. Wie vorauszusehen verdichtete sich keine Flüssigkeit zwischen

b-c. Um von der Flüchtigkeit des Chlorzinks einen Begriff zu bekommen, wurden vor dem Versuche die beiden Asbestschichten jede für sich auf Chlor geprüft. Es wurde gefunden, dass die Lösung von der vorderen Schichte nur eine Spur Chlor enthielt; mit salpetersaurem Silberoxyd wurde bloss eine Trübung erhalten, woraus hervorgeht, dass das Chlorzink sich nicht weit von der Stelle absetzt, an welcher die Flamme direct mit dem Rohre in Berührung kommt.

Resultate der Analyse. 0,2067 Grm. Chloroform gaben 0,0276 Grm. Wasser, 0,0798 Grm. Kohlensäure und 0,7372 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_2	12	10,0671	10,5273
Wasserstoff	H	1	0,8473	1,4514
Chlor	Cl_3	106,2	89,0856	88,0455
			100,0000	100,0242

Versuch 2. In diesem Versuche wurde das Verbrennungsrohr in seiner ganzen Länge von a-d mit einem Gemisch von Asbest und 4 Grm. Zinkoxyd gefüllt. Die Temperatur des vorderen Endes wurde durch das Luftbad regulirt.

Resultate der Analyse. 0,1339 Grm. Chloroform gaben 0,0506 Grm. Kohlensäure, 0,0156 Grm. Wasser und 0,4768 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_2	12	10,0671	10,3062
Wasserstoff	H	1	0,8473	1,2733
Chlor	Cl_3	106,2	89,0856	87,9014
			100,0000	99,4809

Diese beiden übereinstimmenden Analysen deuten darauf hin, dass das Chloroform unrein war, indem Kohlenstoff und Wasserstoff — und zwar vorzüglich der letztere — zu hoch ausfielen, während der Chlorgehalt entsprechend niedriger gefunden wurde. Diese Ansicht wurde durch Berechnungen unterstützt, welche auf der Annahme beruhen, dass der Ueberschuss verursacht sei durch Verflüchtigung des Chlorzinks, beziehungsweise unvollständige Absorption des Chlors; allein man hätte so 2—3 Proc. Chlor mehr finden müssen, als der Formel entspricht. — Diese Resultate stellen also auf befriedigende Weise die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Analyse des Chloroforms fest. Da dieser Körper aber 89 Proc. Chlor und nur 0,8 Proc. Wasserstoff enthält, so muss er als äusserster Fall angesehen werden und beweist daher nicht,

dass das Verfahren auch für andere Körperclassen mit gutem Erfolg anwendbar sei. Es war also zunächst festzustellen, ob sich das Verfahren bei der Analyse wasserstoffreicher Substanzen, deren Verbrennung die Bildung grosser Mengen Salzsäure veranlassen, bewährt. Um diese Frage zu entscheiden wurde Chloramyl zur Analyse gewählt.

III. Versuche mit Zinkoxyd, als chlorabsorbirende Substanz bei der Analyse wasserstoffreicher Verbindungen.

Bei diesen Versuchen wurde das Zinkoxyd in derselben Weise angewendet, wie vorhin bei der Analyse des Chloroforms beschrieben wurde. Das analysirte Chloramyl war auf gewöhnliche Weise dargestellt worden; sein Siedepunkt war 102,8, corrigirt. Folgende Resultate zweier Analysen zeigen an, dass das Zinkoxyd etwas Kohlensäure zurückgehalten hat. Da bei der Chloroformanalyse der Kohlenstoff jedesmal zu hoch gefunden wurde, so war dieses Resultat ganz unerwartet *). Die Resultate dieser beiden Analysen sind folgende:

1) 0,1922 Grm. Chloramyl gaben 0,3513 Grm. Kohlensäure, 0,1854 Grm. Wasser und 0,2528 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	49,85
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,72
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,47
			100,0000	93,04

*) Seitdem ich das Obige geschrieben, habe ich meine Notizen revidirt und gefunden, dass in jeder Analyse, sowohl mit Kupfer- als mit Zinkoxyd, wenn Verkohlung oder Schwärzung eintrat, ein Verlust an Kohlenstoff und in der Regel auch an Chlor bemerkt wurde, während der Sauerstoff ziemlich nahe mit dem theoretischen übereinstimmte. Diese Schwärzung kann manchmal durch zu rasche Destillation, oder, was auf dasselbe herauskommt, durch mangelhafte Sauerstoffzufuhr entstehen. Ich bin also zur Zeit zu dem Glauben geneigt, dass die Verkohlung in irgend einem Zusammenhang mit der in diesen Fällen mangelhaften Kohlenstoffbestimmung steht, obgleich die Schwärzung leicht und vollständig verschwinden würde, sobald eine genügende Menge Sauerstoff vorhanden wäre. Diese momentane Schwärzung des Asbestes fiel in den beiden Analysen des Chloramyls mit Zinkoxyd vor, da aber ähnliche Erscheinungen in der Analyse von Kohlenwasserstoffen nach meiner Methode gewöhnlich von guten Resultaten begleitet waren, so wurde denselben keine Wichtigkeit beigelegt. Es mag also eine offene Frage bleiben, ob das Zinkoxyd in der Analyse dieser Körperclassen nicht gute Dienste zu leisten vermag.

2) 0,1657 Grm. Chloramyl gaben 0,3314 Grm. Kohlensäure und 0,1608 Grm. Wasser.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	54,56
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,74
Chlor	Cl	35,4	33,2707	—

IV. Versuche mit Kupferoxyd als chlorabsorbirende Substanz bei der Analyse wasserstoffreicher Verbindungen.

Wie vorhin schon erwähnt, durfte bei diesen Versuchen das Kupferoxyd nur im vorderen Theil des Rohres benutzt werden, wo man es auf einer mässigen Temperatur erhalten konnte. Nach wenigen Versuchen, welche nur theilweise gelangen, ergab sich, dass die Temperaturgrenzen, innerhalb deren Kupferoxyd zur Absorption von Chlor dienen kann, sehr eng sind. Es wurde z. B. gefunden, dass das gelinde geglühte braune Kupferoxyd bei 150—160° einen grossen Theil des Chlors unabsorbirt durchgehen lässt. In Folge dessen fällt die Kohlenstoffbestimmung und häufig auch die Wasserstoffbestimmung zu hoch aus. Bei einem Versuche, während dessen das Kupferoxyd auf einer Temperatur von 153° erhalten wurde, zeigte sich das Ansehen desselben gar nicht verändert; es enthielt nur 8,29 Proc. Chlor, d. i. ungefähr der vierte Theil der theoretischen Menge. Wendet man aber eine hinlänglich hohe Temperatur an, so sieht der hintere Theil der Kupferoxyd- und Asbestschichte aus, als ob er gänzlich in gelbes Chlorkupfer übergegangen sei, während der übrige Theil seine ursprüngliche dunkle, braune Farbe behält.

In einem anderen Versuche, bei welchem das Kupferoxyd auf 160° erhalten wurde, erhielt man nur 14 Proc. Chlor.

Bei beiden Versuchen war sowohl die Wasserstoff- wie die Kohlenstoffbestimmung zu hoch ausgefallen. Das angewendete Kupferoxyd war stark geglüht worden. Ehe ich diese einigermaassen weitläufigen Versuche fortsetzte, hielt ich für rathsam, die Temperatur zu bestimmen, bei welcher das Chlorkupfer beginnt Chlor abzugeben, um hierdurch zu erfahren, wie weit das Luftbad erhitzt werden darf. Mit Anwendung desselben waren die Versuche leicht auszuführen. Während des Erhitzens wurde ein Luftstrom durch das Rohr geleitet.

Beobachtungen. Bei 243° war noch keine erkennbare Spur Chlor frei geworden. Nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 250°

begann sich die Silberlösung, durch welche der Luftstrom geleitet wurde, zu trüben. Man kann also annehmen, dass diess die Grenze ist, bei welcher sich das Chlorkupfer zu zersetzen beginnt. Bei 267° wurde die Silberlösung sofort gefällt.

In der Erwartung, dass die kleine Menge freigewordenen Chlors wieder absorbirt werden könne, wenn noch Kupferoxyd zugegen wäre, und dass alsdann eine höhere Temperatur keinen Nachtheil bringe, wurde — um die Verhältnisse mehr in Einklang mit den bei einer Analyse stattfindenden zu bringen — das Kupferchlorid bis auf einen Zoll aus dem Rohre herausgenommen und durch eine 4 Zoll lange Schichte von Kupferoxyd und Asbest ersetzt. Der Versuch wurde sodann wiederholt, während an Stelle eines Luftstromes ein Strom Sauerstoff durch den Apparat ging. Es zeigte sich, als das Thermometer auf 350° gestiegen war, noch keine Veränderung in der Silberlösung. Das entwickelte Chlor war also von dem Kupferoxyd zurückgehalten worden. Man darf somit bei Ausführung einer Analyse dem Luftbad eine Temperatur von mindestens 350° geben.

Analyse 1. Das angewendete Kupferoxyd war auf gewöhnliche Weise bereitet und stark geglüht worden. Das Gemisch von 5 Grm. Kupferoxyd mit Asbest nahm im Rohr eine Länge von 5 Zoll ein und die Temperatur des Luftbades wurde constant auf 350° gehalten. Nach Beendigung des Versuches war nur die hinterste Schichte des Asbestgemisches, etwa $^1/_2$ Zoll lang, mit Kupferchlorid durchsetzt; es lässt diess also schliessen, dass für rasche und vollständige Absorption des Chlors die angewendete Temperatur günstig war.

Resultate der Analyse. 0,1682 Grm. Chloramyl gaben 0,3486 Grm. Kohlensäure, 0,1633 Grm. Wasser und 0,2233 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	56,522
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,761
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,773
			100,0000	100,056

Analyse 2. Das angewandte Kupferoxyd war von demselben Präparat wie bei Analyse 1. Die Kupferoxyd- und Asbestschichte war $3^1/_2$ Zoll lang, enthielt aber dieselbe Menge Kupferoxyd wie vorhin, nämlich 5 Grm. Die Temperatur schwankte zwischen 250—253°. Nach Beendigung des Versuchs hatte die ganze Schicht bis auf die vordersten $^3/_4$ Zoll das Ansehen von Kupferchlorid. Vergleicht man diess Resultat mit dem aus der vorigen Analyse, so findet man, dass

sich das Kupferchlorid über einen 5mal grösseren Raum ausgebreitet hatte, und man muss also bei Anwendung von stark geglühtem Kupferoxyd die Temperatur auf 350° steigern. Die Resultate der Analyse sind übrigens eben so genau wie in der vorigen Analyse.

Resultate der Analyse. 0,1669 Grm. Chloramyl gaben 0,3457 Grm. Kohlensäure, 0,1612 Grm. Wasser und 0,2213 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	56.489
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,785
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,732
			100,0000	100,006

Analyse 3. Da es möglich schien, dass ein weniger stark geglühtes Kupferoxyd im Stande sein könnte, das Chlor bei einer niedrigeren Temperatur zu absorbiren, so benutzte ich bei dieser und den beiden folgenden Analysen ein braunes Kupferoxyd, welches durch Fällen mit Kali und Glühen über einer gewöhnlichen Gaslampe erhalten worden war. Das Luftbad hatte eine Temperatur von 150—158° und das Gemisch von Kupferoxyd und Asbest, welches 3 Grm. Kupferoxyd enthielt, nahm einen Raum von 4 Zoll ein. Obgleich die Resultate zeigen, dass die Temperatur des Luftbades zu niedrig war, so ist doch aus einer Vergleichung der mit stark geglühtem Kupferoxyd bei derselben Temperatur (siehe p. 181) erhaltenen Resultate ersichtlich, dass das braune Kupferoxyd entschieden vorzuziehen sei. Auch durch das Ansehen des Kupferoxydes nach der Verbrennung konnte man diess erkennen, denn das gebildete Chlorid war bei Anwendung des braunen Oxydes auf einen viel kleineren Raum beschränkt.

Resultate der Analyse. 0,1640 Grm. Chloramyl gaben 0,3504 Grm. Kohlensäure, 0,1562 Grm. Wasser und 0,1884 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	58.268
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,582
Chlor	Cl	35,4	33,2707	28,360
			100,0000	97.210

Analyse 4. Es wurde dasselbe braune Kupferoxyd wie in Analyse 3 benutzt. Die Temperatur des Luftbades erreichte 170°. Am Ende der Verbrennung fand eine geringe Verkohlung statt, daher rührend dass die Hitze sich zu rasch nach Hinten ausbreitete, ehe die

Substanz vollständig verbrannt war. Wäre dieser Umstand nicht eingetreten, so glaube ich, dass trotz der niedrigen Temperatur des Luftbades die Analyse gut ausgefallen wäre. Das Chlorkupfer hatte sich über einen Raum von 2 1/2 Zoll ausgebreitet, woraus man sieht, dass eine höhere Temperatur des Luftbades wünschenswerth gewesen wäre. Bei diesem Versuche betrug die Länge der Kupferoxyd- und Asbestschichte 4 Zoll und enthielt nur 1 Grm. Oxyd.

Resultate der Analyse. 0,1568 Grm. Chloramyl gaben 0,3195 Grm. Kohlensäure und 0,1522 Grm. Wasser.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	55,574
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,784
Chlor	Cl	35,4	33,2707	—

Analyse 5. Das Kupferoxyd war dasselbe wie in 3 und 4, dagegen war die Temperatur des Luftbades bedeutend höher, zwischen 240—247° schwankend. Die 2 Grm. Kupferoxyd enthaltende Asbestmischung bildete eine 5 Zoll lange Schichte. Nach Beendigung der Verbrennung sah man das Chlorkupfer nur in der hintersten Schichte der Mischung in einer Ausdehnung von 3/4 Zoll.

Resultate der Analyse. 0,1631 Grm. Chloramyl gaben 0,3383 Grm. Kohlensäure, 0,1557 Grm. Wasser und 0,2157 Grm. Chlorsilber.

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	C_{10}	60	56,3910	56,542
Wasserstoff	H_{11}	11	10,3383	10,607
Chlor	Cl	35,4	33,2707	32,649
			100,0000	99,798

In Folge der innigen Mischung mit einer grossen Menge Asbest ist nur eine geringe Quantität Kupfer- oder Zinkoxyd erforderlich und daher bedarf man auch nur wenig des Lösungsmittels für das Chlorid. In dieser Beziehung steht das neue Verfahren im auffallenden Gegensatze zu dem alten, bei welchem man eine grosse Menge Kalk anwenden muss und daher auch wieder einer entsprechenden Menge Säure bedarf, wodurch die Möglichkeit eines Fehlers sehr erhöht wird.

Ich habe das von Carius *) beschriebene Verfahren noch nicht probirt, da die Schwierigkeit Röhren zu erhalten, welche den bei Schwefelbestimmung entstehenden starken Druck auszuhalten vermögen,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116 1; diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 451.

kein besseres Gelingen seines Verfahrens zur Chlorbestimmung, das, obgleich complicirter, doch auf ähnliche Weise ausgeführt wird, versprach.

Der von meinem Verfahren gebotene Vortheil, die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor in einer Verbrennung und ohne jegliche Schwierigkeit oder Gefahr bestimmen zu können, führt mich zu dem Glauben, dass mein Verfahren allen anderen vorgezogen werden wird.

Ueber die Eintheilung des Models bei den Aräometern mit gleichgradiger Scala.

Von

Dr. G. Th. Gerlach in Kalk bei Deutz *).

Der Model eines Aräometers ist derjenige ganze Aräometertheil, welcher beim Schwimmen im Wasser sich unter dem Wasserspiegel befindet.

Bei Gelegenheit eines gegenseitigen Vergleiches der allgemeinen Aräometerscalen **) wurden folgende Formeln gefunden, nach welchen sich die Grade der gleichgradigen Aräometerscalen auf das ensprechende specifische Gewicht reduciren lassen.

In diesen Formeln ist s = specifisches Gewicht,
n = die Anzahl der betr. Aräometergrade.

Das Zeichen + im Nenner des Bruches kommt bei den Flüssigkeiten in Anwendung, welche specifisch leichter sind als Wasser; hingegen das Zeichen — bei den Flüssigkeiten, welche specifisch schwerer sind als Wasser.

Formel für das hundertgradige Aräometer

$$\frac{100}{100 \pm n} = s$$

---

*) Aus der Monatschrift des Cölner Gewerbevereins (Augustheft 1866), vom Verf. mitgetheilt.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 1.

Formel für das Aräometer nach Beck und Benteley

$$\frac{100}{100 \pm 0{,}5882 \, . \, n} = s$$

Formel für das Aräometer nach Baumé bei Flüssigkeiten leichter als Wasser

$$\frac{100}{100 + [0{,}6855 \, . \, (n - 10)]} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 + [0{,}6834 \, . \, (n - 10)]} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 + [0{,}6813 \, . \, (n - 10)]} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.}$$

Formel für das Aräometer nach Baumé bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser

$$\frac{100}{100 - (0{,}6855 \, . \, n)} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 - (0{,}6834 \, . \, n)} = s \text{ bei } 12^\circ \text{ R.}$$

$$\frac{100}{100 - (0.6813 \, . \, n)} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.}$$

Formel für das holländische Aräometer

$$\frac{100}{100 \pm (0{,}69444 \, . \, n)} = s \text{ bei } 10^\circ \text{ R.}$$

Formel für das Aräometer nach Cartier bei Flüssigkeiten leichter als Wasser

für Grade unter 22° Cart. $\frac{100}{108{,}226 - [0{,}7312 \, . \, (22 - n)]} = s$ bei 10° R.

für Grade über 22° Cart. $\frac{100}{108{,}226 + [0{,}7312 \, . \, (n - 22)]} = s$ bei 10° R.

In allen diesen Formeln entspricht der Zähler 100 dem absoluten Gewicht der Flüssigkeit, und der Nenner dem bezüglichen Volumen der beim Schwimmen des Aräometers verdrängten Flüssigkeit.

Diese Formeln lassen sich in eine andere, dem gegenseitigen Vergleich mehr zugängliche Form überführen, wenn man in Rechnung zieht, in wie viel Grade der ganze Model des Instrumentes bei den verschiedenen Scalen getheilt wurde.

Es ist aus der Formel für das Aräometer nach Beck ersichtlich, dass jeder Grad nach Beck gleich ist 0,5882 Grad nach Gay-Lussac's Volumeterscala. 100 Grade der Volumeterscala, oder mit an-

deren Worten der Model des Instrumentes, wird also gleich sein 170,00 Graden nach Beck, denn:

$$0{,}5882 : 1 = 100 : 170.$$

Werden in einem Bruche soviel absolute Gewichtseinheiten zum Zähler genommen, als der Aräometer-Model Grade besitzt, so werden die Volumina der verdrängten Flüssigkeiten in directe Beziehung zu den Aräometergraden gebracht.

Das specifische Gewicht findet man dann beispielsweise für das Aräometer nach Beck nach der Formel:

$$\frac{170}{170 \pm n} = s$$

und umgekehrt berechnen sich die Grade aus einem gegebenen specifischen Gewichte nach der Formel:

$$\frac{170\,(1 - s)}{s} = n$$ bei Flüssigkeiten leichter als Wasser,

$$\frac{170\,(s - 1)}{s} = n$$ bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Berechnet man in derselben Weise die Gradigkeit der Model für die übrigen Aräometerscalen, so findet man für das Aräometer nach Baumé die Gradigkeit

145,88 bei 10° R.,
146,33 bei 12° R.,
146,78 bei 14° R.

Hieraus leiten sich folgende Formeln ab für Flüssigkeiten schwerer als Wasser:

$$\frac{145{,}88}{145{,}88 - n} = s \text{ bei } 10° \text{ R.} \qquad \frac{145{,}88\,(s - 1)}{s} = n$$

$$\frac{146{,}33}{146{,}33 - n} = s \text{ bei } 12° \text{ R.} \qquad \frac{146{,}33\,(s - 1)}{s} = n$$

$$\frac{146{,}78}{146{,}78 - n} = s \text{ bei } 14° \text{ R.} \qquad \frac{146.78\,(s - 1)}{s} = n,$$

und weil bei den Graden für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser der Grad 10 Baumé bei dem specifischen Gewichte 1 liegt, so erhält man für die leichteren Flüssigkeiten die Formeln:

$$\frac{145{,}88}{135{,}88 + n} = s \text{ bei } 10° \text{ R.} \qquad \frac{145{,}88 - (135{,}88\,.\,s)}{s} = n$$

$$\frac{146{,}33}{136.33 + n} = s \text{ bei } 12° \text{ R.} \qquad \frac{146{,}33 - (136.33\,.\,s)}{s} = n$$

$$\frac{146,78}{136,78 + n} = s \text{ bei } 14^\circ \text{ R.} \qquad \frac{146,78 - (136,78 \, . \, s)}{s} = n$$

Für das holländische Aräometer findet man die Gradigkeit des Models 144,001; mithin ergeben sich die Formeln

für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser

$$\frac{144}{144 + n} = s \qquad \frac{144\ (1 - s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten als Wasser

$$\frac{144}{144 - n} = s \qquad \frac{144\ (s - 1)}{s} = n$$

Für das Instrument nach Cartier sind verschiedene Formeln nöthig, je nach der Construction des Instrumentes. Da 16° Baumé = 15° Cartier, so wird der Model des Aräometers vom specifischen Gewicht 1 (bei 10° R.) ab, in 136,763 Grade getheilt,

denn 16 : 15 = 145,88 : 136,763.

Ich habe schon bei einer früheren Gelegenheit nachgewiesen, dass über die ganze Construction dieses Instrumentes die grösste Unsicherheit herrscht, welche das Aräometer nach Cartier geradezu unbrauchbar macht.

Dieses sonderbare Instrument erfreut sich leider immer noch in einigen Ländern nach hergebrachtem Schlendrian der gedankenlosen Anwendung seiner Bewunderer, und es spielt im Spiritushandel vielleicht gerade wegen seiner Unsicherheit eine beliebte Rolle.

Es leuchtet ein, dass diejenige Aräometerscala die vollkommenste ist, welche sich durch Einfachheit auszeichnet und, auf rationelle Basis gestützt, am übersichtlichsten den Zusammenhang mit den specifischen Gewichten erkennen lässt. Die von Gay-Lussac in Vorschlag gebrachte 100gradige Eintheilung des Aräometermodels entspricht dieser Anforderung vollständig.

Für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser gelten die Formeln

$$\frac{100}{100 + n} = s \qquad \frac{100\ (1 - s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten

$$\frac{100}{100 - n} = s \qquad \frac{100\ (s - 1)}{s} = n$$

Laut eines soeben erschienenen Ministerial-Erlasses der königlich preussischen Regierung wird ein Aräometer in Vorschlag gebracht,

dessen Grade sich nach der Formel $\frac{400}{400 \pm n} = s$ in das specifische Gewicht überführen lassen. Der Model des Aräometers wurde also in 400 Theile getheilt. Dass mit der Eintheilung des Models in 400 Grade, statt in 100 oder 1000 Grade, keine Vervollkommnung des Gay-Lussac'schen Instrumentes herbeigeführt wurde, liegt auf der Hand; es bietet aber trotzdem dieses Berliner Aräometer so unendliche Vortheile gegen die seither gebräuchlichen empirischen Scalen, dass die allgemeine Benutzung dieses Instrumentes nur erwünscht sein kann.

Der Handel und die Technik bedürfen neben der Scala für specifische Gewichte noch eine in gleiche Grade getheilte Scala; weil bei allen Mischungen die Concentrationsgrade der Lösungen den Aräometergraden nahezu proportional sind. Die Concentrationsgrade würden den Aräometergraden vollständig proportional sein, wenn nicht beim Mischen aller Flüssigkeiten eine grössere oder geringere Volumenveränderung stattfände. Das Verhältniss der specifischen Gewichte ist in dieser Beziehung weit weniger übersichtlich uud bedarf jedesmal einer mehr oder minder complicirten kleinen Rechnung. Dieses Bedürfniss nach einem Aräometer mit gleichgradiger Scala kann allein die Thatsache erklären, dass das Baumé'sche Instrument bei allen seinen unverkennbaren Mängeln sich so lange erhalten hat und eine so fabelhafte Verbreitung finden konnte.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fluors, namentlich auch in Silicaten.

Von

R. Fresenius.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der bei Staffel, unweit Limburg a. d. L., vorkommenden Phosphorite *) hatte ich Gelegenheit, mich auf's Beste zu überzeugen, wie wenig geeignet alle bisher in Vorschlag gebrachten Methoden zur Bestimmung des Fluors sind, namentlich, wenn es sich darum handelt, kleinere Fluorgehalte in Mineralien, insbesondere in kieselsäurehaltigen, mit Genauigkeit zu ermitteln.

Wöhler's Verfahren, bei welchem das Fluor als Kieselfluor entwickelt und aus dem Gewichtsverluste des Apparates bestimmt wird, kann in solchen Fällen ebenfalls keine sehr genauen Resultate liefern, weil man, abgesehen von Anderem, einen verhältnissmässig grossen und schweren Apparat anwenden muss und nur eine kleine Gewichtsabnahme erwarten kann.

Unter diesen Umständen versuchte ich es, dieses Verfahren in ähnlicher Art umzugestalten, wie man — wenn es sich um recht genaue Bestimmung kleiner Kohlensäuregehalte handelt, — die früher übliche Bestimmungsmethode der Kohlensäure umgestaltet hat, das heisst so, dass das entwichene Kieselfluorgas nicht aus der Gewichtsabnahme des Entwickelungsapparates, sondern aus der Gewichtszunahme eines leichten Absorptionsapparates bestimmt wird.

So einfach die Sache im Principe war, so gelang es mir doch erst nach sehr zahlreichen Versuchen das Ziel zu erreichen. Ich will mit Aufzählung der vergeblichen Experimente nicht ermüden, sondern mich gleich zur Anführung der Vorbedingungen des Gelingens und zur Beschreibung des Apparates und Verfahrens wenden, bei dem ich

*) Jahrbuch des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau Heft 19 und 20, S. 41 ff.

schliesslich stehen geblieben bin und welches in der That vollkommen geeignet ist, selbst ziemlich strenge Anforderungen zu befriedigen.

1. Vorbedingungen des Gelingens.

a) Als erste Bedingung ist hervorzuheben, dass die Fluorverbindung zu unfühlbarem Pulver zerrieben sein muss, weil sonst auf vollständige Zersetzung derselben nicht gerechnet werden kann.

b) Als Kieselsäure wendet man fein zerriebenen Quarz an. Das Pulver wird, um es von etwa vorhandenen organischen Substanzen zu befreien, an der Luft ausgeglüht. Mit künstlich bereiteter Kieselsäure — durch Einwirkung von Kieselfluorgas auf Wasser und Glühen des Kieselsäurehydrates dargestellt — wurden ganz unbefriedigende Resultate erhalten, offenbar desshalb, weil die Theilchen des Flussspaths und die viel lockereren der so erhaltenen Kieselsäure beim Uebergiessen mit Schwefelsäure nicht neben einander gelagert blieben, in Folge welches Umstandes Fluorwasserstoffgas mit Kieselfluorgas entweichen konnte. — Das Pulver des Fluor enthaltenden Minerals wird, wenn es nicht schon Kieselsäure in reichlicher Menge enthält, mit überschüssigem Quarzpulver, bei einem reinen Fluormetall etwa im Verhältniss 1 : 10 bis 1 : 15, innig gemischt und die Reibschale mit Quarzpulver nachgespült.

c) Die Zersetzung des Gemenges von Fluormetall und Quarzpulver ist mit r e i n e r concentrirter Schwefelsäure von etwa 1,848 spec. Gew. zu bewirken. Die Säure darf weder Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes noch schweflige Säure enthalten, muss farblos und von organischen Substanzen frei sein.

d) Als günstigste Temperatur zur Zersetzung bezeichne ich 150 bis 160° C. Bei einer niedrigeren Temperatur erfordert die Zersetzung und das vollständige Austreiben des Kieselfluorgases zu lange Zeit, bei einer höheren verflüchtigt sich zu viel Schwefelsäure. Weil die Temperatur in den genannten Grenzen erhalten werden muss, ist es erforderlich, sie nicht nach blosser Schätzung, sondern unter Anwendung eines Thermometers zu reguliren.

e) Durch blosses Erhitzen des Gemenges von Fluormetall- und Quarz-Pulver mit concentrirter Schwefelsäure auf 150 — 160° C. gelingt es nicht, alles Fluor als Kieselfluorgas auszutreiben. Um diesen Zweck zu erreichen, ist es nothwendig, Luft durch die erhitzte Flüssigkeit in andauerndem Strome zu leiten, und zwar kann man auf Grund meiner zahlreichen Versuche annehmen, dass zu einer Analyse 2 — 4

Stunden erforderlich sind, während welcher Zeit 12—24 Liter Luft durch den Apparat streichen. Enthält diese Luft Staub von organischen Substanzen, Spuren von Leuchtgas oder dergl., wie diess bei Laboratoriumsluft oft der Fall, so wird dadurch die Genauigkeit des Resultates beeinträchtigt, weil diese Körper, einwirkend auf die heisse concentrirte Schwefelsäure, zur Bildung von schwefliger Säure und Kohlensäure Veranlassung geben, welche — in den gewogenen Absorptionsapparaten zurückgehalten — deren Gewichtszunahme fälschlich erhöhen. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Luft durch lange und neue Kautschukschläuche leitet und ihr so organische Substanzen beimengt. Alle diese Uebelstände werden in genügender Art vermieden, wenn man das Gasometer nicht im Laboratorium, sondern an einem geeigneten Orte im Freien füllt und alle Verbindungen mit kurzen und ausgewaschenen Kautschukschläuchen herstellt. Eventuell könnte die zu verwendende Luft auch, bevor sie in die Reinigungsapparate eintritt, über glühendes Kupferoxyd geleitet werden, doch habe ich diese den Apparat complicirter machende Methode anzuwenden nicht als nöthig befunden. Es genügt vielmehr vollkommen, wenn man die bei Anwendung reiner Luft und kurzer Kautschukverbindungen noch bleibende geringe Fehlerquelle durch eine Correction beseitigt, welche darin besteht, dass man für jede Stunde, während welcher Luft durch die erhitzte Schwefelsäure streicht, 0,001 Grm. von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate in Abzug bringt. Diese Correction gründet sich auf zur Ermittelung der Grösse dieses kleinen Fehlers eigens angestellte Versuche.

f) Leitet man Luft durch auf 150—160° C. erhitzte Schwefelsäure und lässt sie durch Barytwasser austreten, so trübt sich letzteres stark, ein Beweis, dass unter diesen Umständen in der Luft Schwefelsäurehydrat abdunstet. Bei dem Verfahren ist es somit erforderlich, diese Schwefelsäurehydratdämpfe durch eine Substanz zurückzuhalten, welche das Kieselfluorgas nicht absorbirt. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde der Zweck schliesslich dadurch vollkommen erreicht, dass man die Luft erst durch ein leeres U-förmiges Rohr streichen liess, in welchem sich kleine Schwefelsäuretröpfchen ansetzten, dann durch ein zweites, dessen vorderer Schenkel Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums und dessen hinterer Schenkel Bimssteinstückchen enthielt, die nach der von Stolba*) angegebenen Methode mit wasserfreiem Kupfervitriol überzogen waren. Die geringen Mengen Schwefelsäure-

*) Diese Zeitschrift Jahrg. I, p. 368.

hydrat, welche noch zum Chlorcalcium gelangen, bilden dort schwefelsauren Kalk und Spuren von Chlorwasserstoff, welche von dem Kupfervitriol zurückgehalten werden.

g) Zur Absorption des Kieselfluorgases dient ein U-förmiges Rohr von etwa 10—12 Cm. Schenkellänge und etwa 12 Mm. Weite. Dasselbe enthält in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel, zwischen Baumwollpfropfen, mit Wasser befeuchtete Bimssteinstückchen, in der unteren Biegung und der Hälfte des anderen Schenkels Natronkalk, im oberen Theil des zweiten Schenkels, zwischen Baumwollpfropfen, geschmolzenes Chlorcalcium. Das mit der Füllung versehene Rohr wiegt etwa 40—50 Grm. Zur Ergänzung der Absorption dient ein hinter dem ersten angebrachtes, halb mit Natronkalk und halb mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes U-förmiges Rohr und zur Aufnahme des durch die bedeutende Menge schwefelsäure-trockener *) Luft aus den Absorptionsröhren entführten kleinen Wasserquantums ein Röhrchen, welches in der unteren Biegung mit reiner concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasstückchen enthält. Die Gewichtszunahme dieser drei Absorptionsröhren ist der Ausdruck für das aufgenommene Kieselfluorgas.

2. Apparat.

Aus dem in 1. Mitgetheilten erklärt sich nun leicht die Einrichtung des auf Tafel II. Fig. 1 abgebildeten Apparates.

A ist der zum Hervorbringen des Luftstromes nothwendige Gasometer. Er wird an einem geeigneten Orte im Freien mit reiner atmosphärischer Luft gefüllt (vergl. 1. e). Die Waschflasche b ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure, das U-förmige Rohr c mit Natronkalk, das d mit Glasstückchen gefüllt, welche mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind. Die auf diese Art von Wasserdampf und Kohlensäure befreite schwefelsäuretrockne Luft gelangt in die Zersetzungs-Kochflasche e von etwa 250 CC. Jnhalt. Dieselbe steht auf einer auf einem Dreifusse ruhenden Eisengussplatte, welche in ihrer Mitte durch eine Gasflamme erhitzt wird. Die Kochflasche f ist zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Jn dem nicht dicht schliessenden Stopfen derselben ist ein Thermometer eingesetzt, dessen Kugel in die Schwefelsäure reicht. Man gibt den Kochflaschen e und f

*) Vergl. diese Zeitschrift 4. 184.



solche Stellung auf der Eisenplatte, dass sie von der direct erhitzten Stelle gleichweit entfernt sind, so dass die Temperatur in f der in e möglichst gleich ist und somit die Beobachtung des Thermometers in f einen Schluss auf die Temperatur in e zulässt.

Die aus e austretende, mit Kieselfluorgas und etwas Schwefelsäurehydratdampf beladene Luft gelangt zuerst in das leere U-förmige Rohr g, dann in das U-Rohr h, welches in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel geschmolzenes Chlorcalcium, in dem anderen Schenkel mit wasserfreiem Kupfervitriol imprägnirten Bimsstein enthält. Wie sich aus 1. f ergibt, dienen die Röhren g und h dazu, die geringe Menge Schwefelsäurehydrat und das dadurch etwa ausgetriebene Chlorwasserstoffgas zurückzuhalten. Es ist nothwendig, dass Chlorcalcium wie Kupfervitriol wasserfrei sind, weil sie sonst Kieselfluorgas zersetzen und zurückhalten würden.

Der Luftstrom gelangt nun in die gewogenen Absorptionsapparate i, k und l, welche in der in 1. g beschriebenen Weise gefüllt sind, d. h. von denen i mit Wasser benetzten Bimsstein, Natronkalk und Chlorcalcium, k Natronkalk und Chlorcalcium und l mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasstückchen enthält. Hierdurch wird alles Kieselfluorgas, alle von Kieselfluorwasserstoffsäure aus dem Natronkalk möglichenfalls entbundene Kohlensäure und aller fortgeführte Wasserdampf zurückgehalten, und es gelangt daher die hiervon befreite Luft durch das Schutzrohr m ins Freie. Das letztere enthält in dem l zugewandten Schenkel Chlorcalcium, in dem anderen Natronkalk.

3. Ausführung des Versuchs.

Hat man den in 2. beschriebenen Apparat mit Sorgfalt und — was bei Anwendung von mit Siegellack überzogenen Stopfen leicht ist — vollkommen gut schliessend hergerichtet, so ist die Ausführung des Versuchs eine einfache und bei einiger Umsicht nicht leicht misslingende Aufgabe. Man wäge eine so grosse Quantität der Substanz ab, dass die Menge des auftretenden Fluorkiesels wo möglich nicht unter 0,1 Grm. beträgt. Da der Apparat die Anwendung von 20 und mehr Grm. Substanz leicht zulässt, so wird man dieser die Genauigkeit des Resultates steigernden Bedingung in der Regel leicht entsprechen können. Enthält die Substanz, in welcher der Fluorgehalt bestimmt werden soll, kein kohlensaures Salz, so ist sie im ganz fein zerriebenen Zustande zur Analyse geradezu geeignet, im anderen Falle muss vor Allem das kohlensaure Salz weggeschafft werden. Es geschieht diess, indem man

die abgewogene Menge des feinen Pulvers mit Wasser erhitzt, Essigsäure zusetzt bis zum geringen Vorwalten, auch — wenn das Fluor als in Wasser lösliches Fluormetall vorhanden sein sollte — essigsauren Kalk. Nachdem man im Wasserbade zur Trockne verdampft hat, behandelt man den Rückstand mit Wasser, filtrirt, wäscht das Unlösliche mit Wasser aus, trocknet, trennt möglichst vollständig vom Filter und fügt die Filterasche hinzu.

Das ursprüngliche oder nach Angabe von den kohlensauren Salzen befreite trockne Pulver mischt man, wenn erforderlich, innig mit der entsprechenden Menge feinen Quarzpulvers (vgl. 1. b), fügt etwa 40—50 CC. reine concentrirte Schwefelsäure (1. c) hinzu, schaltet die Zersetzungsflasche in den zuvor hergerichteten Apparat, dessen Röhren i, k und l gewogen sind, ein, etablirt einen mässigen Luftstrom, dessen Blasen dicht am Boden der Zersetzungsflasche austreten, erhitzt die Eisenplatte, schüttelt e öfters um und steigert die Temperatur ganz allmählich, bis das Thermometer in f 150 — 160° C. zeigt. Die beginnende Zersetzung lässt sich nicht allein daran erkennen, dass in der erhitzten Flüssigkeit Gasblasen, namentlich am Flüssigkeitsrande, sichtbar werden, sondern auch an der Kieselsäureausscheidung im Rohre i. Sobald die Gasblasen am Flüssigkeitsrande, die man durch Umschwenken zum Verschwinden bringt, sich nicht mehr erneuern, was bei kleinen Mengen von Fluormetall (0,1 Grm.) nach einer Stunde, bei grösseren (1,0 Grm.) nach 2—3 Stunden der Fall zu sein pflegt, entfernt man die Lampe unter der Eisenplatte, unterbricht den Luftstrom, nimmt die gewogenen Absorptionsröhren i, k und l heraus und verbindet, während man dieselben wägt, h mit m durch eine Glasröhre. Nach dem Wägen schaltet man die Röhren wieder ein, erhitzt neuerdings auf 150—160° C., stellt den Luftstrom her, lässt den Versuch $^1/_2$—1 $^1/_2$ Stunden weiter gehen, unterbricht denselben dann wie zuvor und wägt i, k und l wiederum. Zeigt sich keine oder keine nennenswerthe Gewichtszunahme mehr, so ist die Analyse beendigt, zeigt sich dagegen eine solche, so muss sie fortgesetzt werden, bis diess Ziel erreicht ist.

Von der gesammten Gewichtszunahme von i + k + l zieht man alsdann für jede Stunde, während welcher der Luftstrom etablirt war, 0,001 Grm. ab (vergl. 1. e), der Rest ist das aufgetretene Kieselfluor. Multiplicirt man dessen Gewicht mit $\frac{Fl_2}{Si\,Fl_2} = \frac{38}{52} = 0{,}73077$, so ergibt sich daraus die Menge des Fluors in der zersetzten Substanz.

4. Resultate.

Von den sehr zahlreichen Versuchen, welche zum Behufe der Ausbildung des Verfahrens erforderlich waren, führe ich nur die drei letzten an, welche nach der bereits möglichst vervollkommneten Methode ausgeführt worden sind.

a) 0,3540 Grm. eines ganz farblosen, vollkommen reinen Flussspaths lieferten nach 1 1/2 Stunden, während welcher bei 150—160° C. 8 Liter Luft den Apparat passirt hatten, Gewichtszunahme

des Hauptabsorptionsrohres	i	0,2251
» Hülfsabsorptionsrohres	k	0,0010
» Schwefelsäurerohres	l	0,0050
	Summa	0,2311.

Nach weiteren 1 1/2 Stunden, während welcher bei 150—160° C. 8 Liter Luft den Apparat passirt hatten, betrug die weitere Gewichtszunahme

von	i	0,0007
»	k	0,0030
»	l	0,0040
Summa		0,0077.

Zieht man von der Gesammtzunahme 0,2388
als Correction für 3 Stunden (vergl. 1. e) ab . . . 0,0030

so bleiben 0,2358 Grm.

Kieselfluor, entsprechend 0,172315 Fluor, oder 48,68 Proc., während der Berechnung nach reines Fluorcalcium 48,72 Proc. Fluor enthält.

b) 0,8025 Grm. ganz reinen Kryoliths lieferten nach 2 Stunden, während deren 10 1/2 Liter Luft bei 150—160° C. den Apparat passirt hatten, Gewichtszunahme

von	i	0,5500
»	k	0,0052
»	l	0,0094
Summa		0,5646.

Nach weiteren 1 1/2 Stunden, während welcher 10,5 Liter Luft bei 150—160° C. durch den Apparat geleitet worden waren, betrug die weitere Gewichtszunahme

von	i	0,0230
»	k	0,0037
»	l	0,0039
Summa		0,0306.

Nach einer weiteren Stunde, während welcher 7 Liter Luft bei 150—160° C. den Apparat passirten, hatte noch zugenommen

i	um	0,0020
k	um	0,0012
l	um	0,0010
Summa		0,0042.

Zieht man von der Gesammtgewichtszunahme, d. h. von 0,5994 ab als Correction für 4½ Stunden Dauer der Operation 0,0045 (vergl. 1. e), so bleiben 0,5949, entsprechend 0,434715 Fluor oder 54,17 Proc. Die Formel $3NaFl, Al_2Fl_3$ verlangt 54,18. Berzelius fand 54,07.

c) Um die Genauigkeit auch für kleinere Fluormengen zu erproben, wurden 0,1002 Grm. reinen Flussspaths zersetzt. Die Dauer der Operation betrug 1 Stunde, während welcher 6 Liter Luft bei 150—160° C. den Apparat passirten.

Es betrug die Gewichtszunahme

von	i	0,0640
»	k	0,0022
»	l	0,0044
		0,0706.
Zieht man hiervon ab für 1 Stunde Operationszeit		0,0010
so bleiben		0,0696,

entsprechend Fluor 0,0508 Grm., während die genommene Menge Flussspath enthielt 0,0488, somit wurden hier zuviel erhalten 0,0020.

Ueber die für Chinabasen in Frage gestellte Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will.

Von

Ed. Meusel.

Im 4. Jahrg. dieser Zeitschrift, S. 322 ff., veröffentlichte van der Burg in seinen Mittheilungen über Chinaalkaloïde als Anschluss einige Resultate über die Varrentrapp-Will'sche Stickstoffbestimmung mit Natronkalk.

Durch wiederholte, unter verschiedenen Verhältnissen angestellte Versuche kommt er zu nachstehenden Schlüssen:

1) Die Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will kann auf Chinabasen nicht angewandt werden.
2) Eine höhere Temperatur befördert die Bildung von Ammoniak oder analogen Körpern *).
3) Bei Chinin und Cinchonidin erfolgt durch eine sehr starke Hitze wieder Zersetzung der flüchtigen Basen.

Gestützt auf Stickstoffbestimmungen in noch einigen anderen Körpern schliesst die Arbeit mit der Anzweifelung der Vortrefflichkeit des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens.

Die als Belege mitgetheilten Resultate waren ebenso merkwürdig durch auffallendes Abweichen unter einander, als auch durch die oft bedeutende Differenz mit der zu findenden Stickstoffmenge.

Herr Geh. Hofrath Fresenius veranlasste mich daher, einen Theil der durch van der Burg gemachten Bestimmungen zu wiederholen.

Ausgeführt wurden dieselben mit dem hier im Gebrauche stehenden v. Babo'schen Gas-Verbrennungsofen mit Bunsen'schen Brennern. — Das gebildete Ammoniak wurde in vorgeschlagener titrirter Säure aufgefangen.

Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1. Chinin.

a) 0,8665 Grm. zwischen 120° und 130° getrocknetes Chinin gaben in einer 6 Decimeter langen Röhre bei stärkster Hitze 0,08848 NH_3 = 0,072872 N. In Procenten ausgedrückt 8,41.

b) 0,7241 Grm. desselben Chinins in einer nur 2,5 Decimeter langen Röhre bei nur halber Oeffnung der Gashähne gaben 0,07438 NH_3 = 0,06125 N, in Procenten 8,46.

Die Formel verlangt:	Van der Burg fand:
8,64 Proc.	0,59 Proc.
	2,35 »
	0,92 »
	5,04 »
	3,84 »

*) Uebereinstimmend mit Will und Varrentrapp. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, p. 266.

2. Chinidin.

0,5655 Grm. Chinidin bei 120° getrocknet, lieferten 0,05714 NH_3 = 0,04706 N = 8,5 Proc.

Zu erhalten war nach der für Chinidin aufgestellten Formel 8,64 Proc.

Van der Burg erhielt als Resultate:

0,651 Proc.
1,850 »
7,585 ».

3. Cinchonidin.

0,6897 Grm. Cinchonidin, bei 120° C. getrocknet, lieferten 0.073029 NH_3 = 0,06014 N = 8,72 Proc.

Die Formel verlangt:	Van der Burg fand:
9,09 Proc.	1,58 Proc.
	7,74 »
	3,71 »

4. Cinchonin.

a) 0,7059 Grm. Cinchonin, bei 120° C. getrocknet, gaben bei einer Verbrennung mit Holzkohlen 0,070705 NH_3, entsprechend 0,058227 N = 8,25 Proc.

b) 0,5362 Grm. im Gasofen verbrannt ergaben 0,057231 NH_3, entsprechend 0,047131 N oder 8,79 Proc.

Die Formel verlangt:	Van der Burg fand:
9,09 Proc.	4,00 Proc.
	4,93 »
	1,40 »
	5,65 »
	8,24 »

Für Brucin und Narcotin liegen von Varrentrapp und Will selbst gefundene höhere Resultate vor als die van der Burg'schen.

Die Stickstoffbestimmung des Morphins stimmt ungefähr mit der Formel, dafür ist aber beim Strychnin wieder eine grössere Abweichung.

Auch in diesem wurde der N als NH_3 bestimmt und es lieferten 0,7594 Grm. Strychnin 0,075016 NH_3, entsprechend 0,06295 N = 8,29 Proc.

Die für Strychnin gültige Formel verlangt 8,38 Proc. Van der Burg erhielt einmal 6,19 Proc., ein zweites Mal, bei erhöhter Temperatur 7,51 Proc.

Van der Burg hat ausser den eben besprochenen reinen Alkaloïden auch noch die Platincyanverbindungen der Chinabasen der Stickstoffbestimmung unterworfen. Durch die hierbei erhaltenen, theils ganz unerklärlichen Resultate, wurde er auch veranlasst, die Anwendung der Stickstoffbestimmung auf wasserleeres Blutlaugensalz zu untersuchen. Auch hier bekam er eine Differenz von 1,33 Proc., während wiederholte Versuche mir nur um 0,1, höchstens um 0,2 Proc. von der berechneten Menge abweichende Werthe lieferten.

Ich begnüge mich damit, die von mir erhaltenen Resultate einfach mitzutheilen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

(Fortsetzung des Berichts von Seite 140.)

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Unterscheidung von Antimon- und Arsenwasserstoff. Dragendorff *) machte die Erfahrung, dass Antimonwasserstoff durch festes Kalihydrat unter Abscheidung seines ganzen Antimongehaltes zersetzt wird, so zwar, dass Antimonwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas durch eine Kalihydrat enthaltende Röhre geleitet ganz antimonfrei wurde, wenn die Kalischicht keine zu geringe Ausdehnung hatte und die Aetzkalistücke nicht allzugross waren. Das Kalihydrat überzieht sich hierbei mit einer metallglänzenden Schicht. — Arsenwasserstoff dagegen wird durch Kalihydrat nicht zerlegt. Leitet man daher Wasserstoffgas, welches etwas Arsen- und etwas Antimonwasserstoff beigemischt enthält, durch eine Kalihydrat in 3—4 Zoll langer Schicht enthaltende Röhre, so tritt mit dem Wasserstoff nur der Arsenwasserstoff aus, wäh-

*) In einem der Redaction übersandten Schriftchen: „Materialien zur gerichtlich-chemischen Analyse," S. 34.

rend alles Antimon vom Kalihydrat zurückgehalten wird. — Kalilauge von 1,25 spec. Gew. ist auf Antimonwasserstoff zwar nicht ganz ohne zersetzenden Einfluss, doch ist die Zersetzung keine vollständige.

Setzt man die Kalihydratstücke, welche zur Zerlegung des Antimonwasserstoffs gedient haben, der Einwirkung der atmosphärischen Luft von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalte aus, so verschwindet der metallglänzende Ueberzug bald und die Stücke zeigen wieder ihre ursprüngliche Weisse. — Bringt man die mit dem metallischen Ueberzug versehenen Stücke in Wasser, so scheiden sich, indem das Kalihydrat in Lösung übergeht, metallglänzende Flocken ab. Versucht man letztere auf einem Filter zu sammeln, so verschwinden sie meist, noch ehe die Flüssigkeit durchgelaufen, vollständig. Im farblosen Filtrate findet sich Antimon gelöst. Der Verf. betrachtet den metallglänzenden Ueberzug vorläufig als Antimonkalium und erklärt die Lösung desselben unter der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit durch die Oxydation zu antimonsaurem Kali.

Grenzen einiger Arsenreactionen. J. Franck *) theilt seine Erfahrungen mit in Betreff der Empfindlichkeitsgrenze der Arsenreaction nach dem Verfahren von Marsh, Fresenius-Babo, Reinsch und Rieckher. Seine Resultate sind die folgenden:

Es wurden gefunden nach dem Verfahren von

Rieckher **): $^1/_{500}$ Mgrm. AsO_3 in 3millionenfacher Verdünnung.

Reinsch: $^1/_{100}$ Mgrm. AsO_3 in 5hunderttausendfacher Verdünnung.

Fresenius-Babo: $^1/_{500}$ Mgrm. AsS_3.

Marsh ***): $^1/_{8000}$ Mgrm. AsO_3 in 150millionfacher Verdünnung.

Vergleicht man diese Resultate mit allen früher erhaltenen, so findet man grosse Abweichungen und zwar ohne Ausnahme in der Art, dass der Verfasser mit Hülfe der genannten Reactionen viel geringere Mengen glaubt auffinden zu können, als alle früheren Experimentatoren.

Otto †) z. B. sagt von dem nach Berzelius-Marsh mit $^1/_{100}$ Mgrm. erhaltenen Spiegel, dass man denselben, wenn man die

---

*) Neues Jahrb. f. Pharmacie 25. 1.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 205.

***) Richtiger Berzelius-Marsh, denn es war Berzelius, der die Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoff enthaltenden Wasserstoffgas durch Erhitzen der Röhre zuerst empfohlen hat. R. F.

†) Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. II. 3. 609.

Röhre auf weisses Papier legte, als einen vollkommen deutlichen, bräunlichen Anflug habe erkennen können, — bei Anwendung einer grösseren Gasentwickelungsflasche gab diese Arsenmenge erst bei einer über eine Stunde fortgesetzten Glühung der Röhre einen erkennbaren Anflug, — die von Franck als entdeckbar bezeichnete Menge aber ist 30 Mal kleiner. Scherer *) konnte durch Reduction des arsenigsauren Silberoxyds nur noch $^1/_{10}$ Mgrm. bei 200,000facher Verdünnung entdecken, somit ist die von Franck bei Anwendung dieses Verfahrens noch auffindbare Menge 50 Mal geringer. Schneider **) erhielt in Otto's Laboratorium aus 1 Mgrm. AsO_3 durch Glühen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron im Kohlensäurestrom keinen Spiegel mehr, Franck erhielt mit weniger als $^1/_{500}$ dieser Menge (bei jenem bezieht sich die Gewichtsangabe auf AsO_3, bei diesem auf AsS_3) noch einen schwachen Anflug. Nach Reinsch und nach Scherer ist die Empfindlichkeitsgrenze der Kupferprobe bei der Verdünnung 1 : 250,000, nach Franck erst bei 1 : 500,000 zu finden.

Kommt auch bei Bestimmung von Empfindlichkeitsgrenzen viel darauf an, was der Eine oder der Andere noch erkennbar nennt, so dürfte doch die hierdurch entstehende Unsicherheit kaum genügen, so grosse Verschiedenheiten in den Angaben zu erklären.

Verhalten des Kupfers und Silbers zu den Auflösungen der arsenigen, schwefligen, selenigen und phosphorigen Säure. H. Reinsch ***) theilt eine Reihe von Versuchen über das Verhalten metallischen Kupfers und Silbers mit, welche zum Theil dazu dienen, frühere Publikationen des Verfassers zu vervollständigen und zu ergänzen. Zur Unterscheidung der auf Kupfer durch arsenige und durch schweflige Säure entstandenen Beschläge empfiehlt derselbe Erhitzen des beschlagenen Kupferdrahtes in einer Glasröhre. Der durch schweflige Säure hervorgebrachte Beschlag bleibt unverändert, der durch arsenige Säure entstandene liefert ein Sublimat von arseniger Säure, während der Kupferdraht wieder metallisches Aussehen annimmt. In einer heissen salzsauren, etwas selenige Säure enthaltenden Flüssigkeit beschlägt sich Kupfer sogleich schwarz; lässt man die Flüssigkeit einige Zeit über dem Kupfer stehen, so färbt sie sich hellroth, von ausgeschiedenem Selen. Die Reaction ist so empfindlich, dass die geringsten Mengen

*) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 205.

**) Graham-Otto's Lehrb. d. Chem. III. 2. 621.

***) Neues Jahrb. f. Pharm. 25. 202.

Selen auf diese Weise erkannt werden können. Der Selen-Kupfer-Beschlag blättert sich von dem aus der Flüssigkeit genommenen Drahte leicht ab. Beim Erhitzen des beschlagenen Drahtes in einer Glasröhre hält man einen metallisch glänzenden schwarzen Beschlag von Selenkupfer, das Kupfer erscheint nach dem Glühen dunkelbleigrau. Silberdraht verhält sich gegen selenige und schweflige Säure wie Kupferdraht. Beim Glühen bildet sich auf dem durch die Wirkung von schwefliger Säure geschwärzten Silberdraht eine festsitzende Schicht Schwefelsilber. In einer heissen salzsauren Lösung von arseniger Säure bleibt ein Silberdraht längere Zeit glänzend (während sich ein Kupferdraht bekanntlich sogleich beschlägt), erst nach längerem Kochen bedeckt sich das Silber mit einzelnen graulichen Arsenflecken. Wendet man daher Kupferdraht und Silberdraht gleichzeitig an, so kann man arsenige Säure und schweflige Säure in einer heissen salzsauren Lösung leicht unterscheiden. In kochender verdünnter Salzsäure, welche etwas phosphorige Säure enthält, verändert sich anfangs weder Kupfer noch Silber. Nach Verlauf einer Viertelstunde erhält das Kupfer eine schwache dunklere Färbung, während das Silber unverändert bleibt. Gegen salzsaure Antimonoxydlösung verhält sich Silber wie gegen Arsenlösung.

Bestimmung des Molybdäns. Aus der Abhandlung Rammelsberg's *) „über die niederen Oxyde des Molybdäns" theile ich das für die analytische Chemie Wichtige in folgenden Sätzen mit:

1. Die vollständige Reduction der Molybdänsäure in Wasserstoffgas erfordert keine Weissglühhitze; sie erfolgt in einem Platinrohr über einer Gaslampe bei Quantitäten von einigen Grammen in 2 bis 3 Stunden. So verloren 2,97 Grm. Molybdänsäure 1,019 = 34,31 Proc. statt 34,28 Proc., welche der Berechnung entsprechen. Der Verf. empfiehlt daher, sofern ein derartiger Apparat zu Gebote steht, bei analytischen Arbeiten diese totale Reduction, anstatt der von H. Rose empfohlenen zu Bioxyd, weil letztere das genaue Einhalten einer bestimmten niederen Temperatur und öfteres Wägen erfordere und weil auch bei nahezu richtigem Gewichte der Inhalt des Reductionsgefässes nicht homogen, sondern unten grau, oben braun erscheine.

2. Bei Digestion mit Salzsäure und Zink bis zur Wiederlösung des bei Salzsäuremangel entstehenden Niederschlages und des überschüssigen Zinks erhält man eine Auflösung von Molybdänsesquioxyd

*) Pogg. Annal. 127. 281.

in Salzsäure, welche mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali ohne Schwierigkeit in eine Auflösung von Molybdänsäure in Salzsäure übergeführt werden kann. Die braune Farbe der Lösung geht erst in eine grüne über, dann verschwindet sie. Der Verf. fand somit die über diesen Gegenstand bereits von Pisani gemachten Angaben *) bestätigt.

3. Auch beim Kochen von Molybdänsäure mit Salzsäure und Kupfer entsteht Mo_2O_3, nicht wie Berzelius annahm MoO_2, wohl aber bildet sich letzteres bei Reduction der Molybdänsäure durch Molybdän, — aber nur bei fortgesetztem Digeriren und Kochen einer salzsauren Lösung von Molybdänsäure mit Molybdän ist die Reduction zu Bioxyd vollständig.

4. Das blaue Molybdänoxyd, durch Vermischen der in 3 besprochenen braunen salzsauren Bioxydlösung mit einer salzsauren Lösung von Molybdänsäure bereitet und mit einem Gemisch von Alkohol und Salmiaklösung ausgewaschen, fand der Verf. nach der Formel Mo_2O_5 + 3 aq. d. i. (MoO_2, MoO_3) + 3 aq. zusammengesetzt; bei Luftabschluss erhitzt bleibt die Verbindung wasserfrei zurück.

Bestimmung des Fluors. F. v. Kobell **) wandte bei der Bestimmung des Fluors in Eisen-Mangan-Phosphaten eine ganz eigenthümliche Methode zur Bestimmung des Fluors an. Sie setzt voraus, dass die zu analysirenden Verbindungen sich leicht zersetzen lassen, in Schwefelsäure löslich und frei von Kieselsäure sind, sowie, dass man eine Anzahl Trichterröhren von einer und derselben Sorte böhmischen Glases mit glockenförmigen Trichtern habe, dass man den Kieselsäuregehalt dieses Glases kenne, auch sich überzeugt habe, dass das betreffende Glas weder von concentrirter heisser Schwefelsäure, noch durch deren Dämpfe angegriffen werde. Ich unterliess es bisher, über die fragliche Methode zu berichten, da sie mir allgemeinere Anwendbarkeit kaum zu gestatten schien. Da aber, wie sich aus dem unten Folgenden ergibt, aus des Verf. Methode bereits eine modificirte hervorgegangen ist, so lasse ich nunmehr der Beschreibung dieser die des ursprünglichen Verfahrens vorangehen.

Das feine, abgewogene Pulver der zu analysirenden Substanz wird in einer kleinen Platinschale mit ebenem Boden mit concentrirter

*) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 420.

**) Journ. f. prakt. Chem. 92. 385.

Schwefelsäure übergossen, dieses Schälchen auf einen grösseren vertieften Deckel eines Platintiegels gestellt und mit der genau gewogenen Glockenröhre bedeckt. Der Raum zwischen dem aufgebogenen Rande der Deckelunterlage und der Glocke wird mit aus reinen Gypskrystallen eigens hergestelltem Gypsbrei gefüllt. Ueber die Glasglocke wird ein kupferner Ring und darüber ein kupferner Deckel mit eingefügtem, die Glasröhre umgebendem Rohre gestellt, so dass der ganze Glockentrichter bis zum Ende seiner Röhre von Metall umgeben ist. Der Platindeckel, welcher das Ganze trägt, wird auf das Blech eines Lampengestells gelegt und mittelst einer Lampe eine halbe Stunde lang gelinde erwärmt, während man gleichzeitig sämmtliche Theile der Kupferumhüllung mit Gaslampen stark erhitzt. Zuletzt wird auch die untere Flamme verstärkt, bis die Schwefelsäure grösstentheils abgeraucht ist. Bei gutem Gypsverschluss entweichen deren Dämpfe gänzlich durch die Glasröhre. Nach dem Erkalten nimmt man den Apparat auseinander, weicht den Gypsverschluss mit Wasser auf, stellt die abgehobenen Glocken einige Stunden in einen mit Salzsäure gefüllten Cylinder, reinigt sie mit Wasser unter Anwendung eines steifen Borstpinsels und einer Feder, trocknet und wägt sie. Der Gewichtsverlust ist Glasmasse. Aus dieser wird die darin enthaltene Menge des Siliciums und aus letzterem das Fluor berechnet, welche es zur Bildung von Fluorkiesel erfordert. Die Versuche des Verf. auf die genannte Weise den Fluorgehalt in Flussspath und Kryolith zu bestimmen, fielen nicht befriedigend aus. Er schreibt diess der Schwierigkeit zu, die genannten Mineralien durch Schwefelsäure vollständig zu zersetzen, zumal die Operation ein Umrühren und Schütteln nicht zulässt. Bei Triplit, Zwieselit etc. dagegen erhielt er gut übereinstimmende Resultate; bei unvollkommener Uebereinstimmung räth er den Versuch als besten zu betrachten, welcher den höchsten Fluorgehalt gibt. Enthält ein Mineral Kieselsäure, so muss man den Gehalt derselben bestimmen und dessen Silicium zu dem rechnen, welches aus der Gewichtsabnahme der Glockenröhre gefunden wird.

Zur Bestimmung des Fluors in Knochenasche modificirte Zalesky*) auf Hoppe-Seyler's Rath das v. Kobell'sche Verfahren etwas. Er bestimmte zunächst den Kieselsäuregehalt einer bestimmten Kaliglassorte, füllte dann einen grossen, hochwandigen Platintiegel mit

*) Medicinisch-chem. Untersuch. aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen, von Hoppe-Seyler, Berlin 1866, S. 36.

gereinigten Stückchen desselben Glases fast vollständig an, erhitzte, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, und wog nach dem Erkalten. Alsdann wurden die Glasstückchen auf eine Glasplatte ausgeschüttet, in den Tiegel etwa 3—4 Grm. des gewogenen, eingeäscherten Knochenpulvers gebracht, die gewogenen Glasstückchen hinzugegeben und soviel reine concentrirte Schwefelsäure zugetröpfelt, dass das Knochenmehl davon bedeckt wurde. Nach einiger Zeit vermehrte man die Menge der Schwefelsäure, so dass der Tiegel bis eine Linie unter dem Rand gefüllt war. Den auf diese Weise gefüllten Tiegel stellte er auf ein grosses rundes Sandbad und stülpte darüber eine tubulirte Glasglocke, deren Rand auf dem Sande ruhte. Der Tubulus der Glasglocke wurde mit einem Chlorcalciumrohre und dieses mit einem Gasometer verbunden. Man blies mit Hülfe desselben trockne Luft ein, bis die Glocke mit solcher gefüllt war, erhitzte das Sandbad allmählich auf 100°, liess während des Erkaltens trockne Luft einströmen, dann den Apparat 5—7 Tage stehen, leitete wieder trockne Luft ein, erhitzte das Sandbad bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, liess im trocknen Luftstrome erkalten, goss den Inhalt des Tiegels in eine Schale mit Wasser aus, spülte die Glasstücke sorgfältig ab, trocknete und erhitzte sie im Platintiegel, wog und bestimmte so ihre Gewichtsabnahme.

Bestimmung des Kalks, der Magnesia und der Alkalien in Boraten. Bei Analyse des Boronatrocalcits fand Lunge*), dass es zur Bestimmung der alkalischen Erden neben Borsäure nicht erforderlich ist, die Borsäure durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure nach H. Rose's Angabe zu entfernen. Er erhielt ebenso genaue Resultate (wenigstens in Betreff des Kalks, — der geringe Gehalt an Magnesia wurde auf diese Weise nicht bestimmt), als er aus der bei mässiger Wärme bereiteten salzsauren Lösung des Minerals den Kalk geradezu durch oxalsaures Ammon abschied. Zur Bestimmung des Natrons löste er eine Probe des Minerals in Normalsalpetersäure und titrirte mit Natronlauge zurück, bis die hellrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett überging, was mit Schärfe unterscheidbar war. Von der so gefundenen Menge Normalsäure wurden die dem Kalk und der Magnesia entsprechenden Werthe abgezogen; der Rest entsprach dem mit der Borsäure verbunden gewesenen Natron.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 138. 53.

Bestimmung der Phosphorsäure. Brassier *) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure in Lösungen, welche Kalk, Eisenoxyd und Thonerde enthalten, aber frei oder fast frei von Schwefelsäure sind, eine Modification des von Warrington **) angegebenen Verfahrens. Sie beruht darauf, dass nicht allein phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde, sondern auch phosphorsaurer Kalk (wie schon Spiller angegeben hat) in citronensaurem Ammon löslich ist. Man versetzt die salzsaure Lösung mit überschüssigem Ammon und setzt tropfenweise eine Citronensäurelösung zu, bis sich der Niederschlag eben wieder gelöst hat. Die Flüssigkeit muss stark ammoniakalisch bleiben, sie erscheint blassgrün oder gelblich. Ein Ueberschuss von Citronensäure ist sorgfältig zu vermeiden, weil in dem sich bildenden citronensauren Ammon die phosphorsaure Ammonmagnesia nicht ganz unlöslich ist, und somit die Bildung jenes Salzes möglichst beschränkt werden muss. Man fügt alsdann eine zur Ausfällung der Phosphorsäure genügende Menge reine Chlormagnesiumlösung zu und verfährt im Uebrigen nach gewohnter Weise. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure in irgend erheblicher Menge schlägt sich mit der phosphorsauren Ammonmagnesia schwefelsaurer Kalk nieder; aus diesem Grunde muss auch die Chlormagnesiumlösung von schwefelsaurer Magnesia frei sein. Die Beleganalysen des Verfassers lieferten sehr befriedigende Resultate, nur ergab sich stets ein kleiner Verlust an Phosphorsäure, wenn der Kalk nicht vorher abgeschieden wurde, wie diess aus dem Umstande, dass die phosphorsaure Ammonmagnesia in citronensaurem Ammon merklich löslich ist, mit Nothwendigkeit folgen musste.

Es wäre zu wünschen gewesen, dass der Einfluss grösserer Thonerdegehalte besonders studirt worden wäre, denn die Analogie legt die Befürchtung nahe, dass grössere Thonerdemengen die Ausfällung erheblich beeinträchtigen, vergl. Knapp's Mittheilung auf S. 151 des 4. Jahrganges dieser Zeitschrift.

J. K. Fischer ***) hat den Niederschlag wiederholt dargestellt und analysirt, welchen man beim Vermischen einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natron mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd erhält. Er fand, dass derselbe im

*) Ann. de Chim. et de Phys. [4]. VII. 355.

**) Diese Zeitschr. Bd. 3, p. 147.

***) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. 15, p. 179.

lufttrockenen Zustande der Formel $3PbO, PO_5 + 4HO$ und im geglühten der Formel $3PbO, PO_5$ entspricht. Der Verf. empfiehlt daraufhin diesen Niederschlag als Bestimmungsform der Phosphorsäure, z. B. bei Aschenanalysen. Die von ihm mitgetheilten Analysen differiren im Gehalt der Phosphorsäure der lufttrockenen Verbindung zwischen 14,09 und 16,00 und im Gehalt der wasserfreien Verbindung zwischen 15,5 und 17,09 Proc., während die Formel $3PbO, PO_5$ 17,51 Proc. verlangt. Diese Abweichungen im Phosphorsäuregehalt bei Niederschlägen von verschiedener Darstellung und der Umstand, dass auch der gefundene höchste Phosphorsäuregehalt den der Formel nicht erreicht, zeigt, dass die fragliche Bestimmungsform für Analysen, wobei es auf genaue Resultate ankommt, nicht geeignet ist.

R. Pribram *) hat einige Versuche angestellt, durch welche die Mittheilung Knapp's **), dass die Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde aus einer weinsteinsäurehaltigen ammoniakalischen Lösung durch Magnesiasalze nur zum Theil oder auch gar nicht niedergeschlagen werde, einfach bestätigt wird.

Bestimmung der Kohlensäure. F. Stolba ***) macht darauf aufmerksam, dass man in manchen Fällen bei der Analyse kohlensaurer Alkalien oder alkalischer Erden die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust und die alkalimetrische Bestimmung der Basis mit einander verbinden könne, indem man die Zersetzung durch eine bekannte Säuremenge bewirke. Bei kohlensauren Alkalien wendet man zur Austreibung der Kohlensäure zweckmässig eine abgewogene überschüssige Menge reiner krystallisirter Oxalsäure an, welche man zu der trocknen Substanz in das Zersetzungskölbchen bringt; die in der einen Oeffnung des Stopfens befindliche Pipette enthält in dem Falle Wasser. Nach dem Tariren lässt man dasselbe zutropfen, bewirkt so die Zersetzung, bestimmt nach dem Erhitzen und Aussaugen die Gewichtsabnahme und ermittelt schliesslich mittelst Normal-Alkalilauge die noch vorhandene freie Säure. Statt der abgewogenen Oxalsäure kann man sich auch einer abgemessenen Menge einer beliebigen titrirten Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) bedienen, welche in dem Falle in die Pipette zu bringen ist. Da man mit etwa 18 CC. (und mehr wird man nicht wohl anwenden können) gewöhnlicher Normalsäure nur

*) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. 15, p. 184.

**) Diese Zeitschr. Bd. 4, p. 151.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, p. 312.

verhältnissmässig kleine Mengen kohlensaurer Salze zersetzen könnte, so empfiehlt der Verf. die Anwendung titrirter Säure von dreifacher Stärke. Um die Kugelpipette des Apparates zu füllen, wird die wohlgereinigte und getrocknete Spitze derselben über einer Lampe erwärmt, wobei man jene nach oben richtet. Hält man alsdann an die warme Spitze ein Stückchen Talg, so zieht sich derselbe geschmolzen in die Spitze ein, erstarrt darin und schliesst sie. Man füllt nun die Pipette durch die obere Oeffnung mittelst der feinen Spitze einer Quetschhahnbürette, notirt die Säure, setzt auf die Kugelpipette ein Kautschukröhrchen mit Klemme, tarirt, bringt den Talg in der Pipettenspitze durch Erwärmen zum Schmelzen und vollendet alsdann die Operation nach üblicher Art.

Unter den Vortheilen, welche der Verf. als aus der Verbindung der Kohlensäurebestimmung mit der Bestimmung der Basis hervorgehend aufführt, hebe ich namentlich den hervor, dass man bei Carbonaten, die nicht ohne Zersetzung getrocknet werden können, z. B. bei gewissen frischen aufgeschwemmten Niederschlägen (nach entsprechendem Auswaschen) an ungewogenen Mengen das relative Verhältniss zwischen Kohlensäure und Base bestimmen kann.

Als eines festen Absorptionsmittels für gasförmige Kohlensäure empfiehlt U. Kreusler *) statt Natronkalks Barythydrat. Da er dabei vorzugsweise die Verwendung bei der Elementaranalyse organischer Körper im Auge hat, so wird über das Specielle im Abschnitt III. „Chem. An. organ. Körper“ berichtet werden.

Auffindung und Bestimmung des Jods. In meiner Anleit. zur quant. An. 5. Aufl. S. 541 habe ich eine bequeme Methode zur Bestimmung des Jods in Jodmetallen angegeben. Dieselbe eignet sich namentlich dann, wenn kleine Mengen Jodmetall neben grossen Quantitäten von Chlormetall zu bestimmen sind, und besteht darin, dass man das Jod mittelst Untersalpetersäure in Freiheit setzt, in Schwefelkohlenstoff aufnimmt, den jodhaltigen Schwefelkohlenstoff auswäscht und dessen Jodgehalt mittelst einer titrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron direct bestimmt. Die von Moride **) neuerdings mitgetheilte Methode zur Bestimmung des Jods ist mit der obigen identisch, nur wendet er zur Aufnahme des Jods statt des Schwefel-

*) Zeitschr. f. Chem. Bd. 9, p. 292.

**) Compt. rend. 62. 1002.

kohlenstoffs Benzol oder Petroleum an. Von ersterem hatte er bekanntlich zum gleichen Zwecke schon bei seinem früher *) mitgetheilten Verfahren der Jodbestimmung Gebrauch gemacht. Die Anwendung des Petroleums zur Aufnahme des Jods ist auch von Laronde **) empfohlen worden. Versuche, woraus hervorginge, dass Benzol oder Petroleum zur Aufnahme und Abscheidung des Jods sich besser eigne, als Schwefelkohlenstoff, haben die Verfasser nicht mitgetheilt.

Bestimmung der chlorigen Säure, der Chlorsäure und der salpetrigen Säure. H. Toussaint ***) gründet die Bestimmung der genannten Säuren auf die Thatsache, dass alle Sauerstoffsäuren des Chlors, mit Ausnahme der Ueberchlorsäure, in verdünnter wässriger Lösung durch salpetrige Säure sofort reducirt werden, indem der Sauerstoff derselben zur Bildung von Salpetersäure dient. Chlorige und unterchlorige Säure liefern dabei direct Chlorwasserstoff, — Chlorsäure, wenn sie nicht mit einem Ueberschusse von salpetriger Säure zusammentrifft, zunächst chlorige Säure, — freies Chlor geht unter gleichen Bedingungen in Chlorwasserstoff über, — Ueberchlorsäure aber erleidet auch in der Wärme und in concentrirterer Lösung keine Veränderung.

Man wendet zum Zwecke der Reduction am Besten eine Lösung von salpetrigsaurem Bleioxyd an, bereitet durch Einleiten von Kohlensäure in unter Wasser aufgeschlämmtes basisch-salpetrigsaures Bleioxyd ($4 PbO, NO_3, HO$). Diese Lösung lässt sich leicht in reinem Zustande erhalten und in mit Glasstopfen verschlossenen, am Besten ganz gefüllten Flaschen lange aufbewahren.

Man kann auf Grund der genannten Reactionen die Bestimmungen auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege ausführen. Im ersteren Falle wird die zu prüfende Substanz in wässriger verdünnter Lösung kalt mit einem kleinen Ueberschusse von salpetrigsaurem Bleioxyd versetzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert, erwärmt und das Chlor als Chlorsilber gefällt. Eine so ausgeführte Analyse lieferte dem Verf. im chlorsauren Kali 29,07 Proc. Chlor, anstatt 28,94. Im zweiten Falle bedarf man 1) einer Normallösung von chlorsaurem Kali, welche in 1 CC. 0,01227 Grm. (0,0001 Aeq.) chlor-

*) Compt. rend. 35. 789; Journ. f. prakt. Chem. 58. 317.

**) Pharm. Centralh. Jahrg. VII, Nr. 28, p. 258.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. 114.

saures Kali enthält, 2) der Lösung von salpetrigsaurem Bleioxyd, welche man alsdann so bereitet, dass man eine mit annähernder Genauigkeit abgewogene Menge basisch-salpetrigsauren Bleioxyds zerrieben in Wasser vertheilt und in gelinder Wärme einen anhaltenden Strom Kohlensäure einleitet, bis das basische Salz fast ganz verschwunden und eine gelbe Lösung von neutralem Salz entstanden ist, die sich durch Kohlensäure nicht mehr trübt. Endlich bereitet man, wenn häufig Bestimmungen anzustellen sind, zweckmässig auch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von annähernd bekanntem Gehalte (17 Grm. Salz in 100 CC.).

Man stellt nun zunächst den Wirkungswerth der Lösung des salpetrigsauren Kali's mit Hülfe der titrirten Lösung des chlorsauren Kali's fest und bedient sich alsdann jener zur Ermittelung unbekannter Gehalte von Chlorsäure oder chloriger Säure. Zur Ausführung einer solchen Titrirung wird die stark verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit einigem Ueberschuss der Silberlösung (welche als Index dient) versetzt und mit Salpetersäure stark angesäuert. Man erhitzt die verschlossene Flasche im Wasserbade und setzt unter häufigem, das Absetzen des Chlorsilbers begünstigendem Schütteln die Lösung des salpetrigsauren Bleioxyds aus der Bürette hinzu, bis ein neuer Tropfen derselben keine Abscheidung von Chlorsilber mehr bewirkt. Das gute Gelingen des nicht schwierigen Versuches ist besonders von der Anwendung sehr verdünnter Lösungen von salpetrigsaurem Salz und eine solche Verdünnung der zu prüfenden Lösung bedingt, dass aus derselben keine wesentliche Menge von chloriger Säure als Gas entwickelt werden kann. Der Verf. verdünnte z. B. 8—16 CC. obiger Lösung von chlorsaurem Kali auf 250 CC. Da sich die Lösung des salpetrigsauren Kali's durch Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre allmählich verändert, so muss jeder neuen Versuchsreihe eine neue Bestimmung des Wirkungswerthes jener vorausgehen, soferne der Zwischenraum mehr als 8 Tage beträgt. Die Anwesenheit von überchlorsaurem Salz, sowie von Chlormetall oder Chlorwasserstoff, übt auf die Resultate der Titrirung keinen Einfluss aus. Die vom Verf. mitgetheilten Versuche zeigen sehr gute Uebereinstimmung.

Soll die Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure dienen, so wird die Lösung, welche dieselbe frei oder als Salz enthält, stark verdünnt, mit einem Ueberschuss einer Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalte versetzt, mit Salpetersäure stark sauer gemacht, und der Ueberschuss des angewandten chlorsauren Kali's nach

Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd wie oben zurücktitrirt. Dabei muss indessen beachtet werden, dass nichts von der aus dem Ueberschusse der Chlorsäure gebildeten chlorigen Säure verloren geht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Pikrinsäure als Reagens auf Blausäure. A. Vogel *) hat die von Braun **) angegebene Reaction von Prikrinsäure auf Blausäure auf den Grad ihrer Empfindlichkeit geprüft. Zu den Versuchen diente eine durch Silberlösung titrirte Lösung von Cyankalium und es hat sich ergeben, dass diese Reaction auf Blausäure bei einer 30,000fachen Verdünnung der letzteren noch vollkommen deutlich ist und erst bei einer diesen Grad übersteigenden Verdünnung anfängt unsicher zu werden. Bei sehr grosser Verdünnung tritt die Färbung erst nach längerem fortgesetztem Kochen und darauf folgendem Stehenlassen, wie diess Braun auch hervorgehoben hat, bemerkbar ein. Die Reaction durch Bildung von Berlinerblau erfolgt bei einer Verdünnung von 20,000 momentan und deutlich; bei einer weiteren Verdünnung tritt sogleich nur eine hellgrüne Färbung der Flüssigkeit ein und erst nach mehreren Tagen zeigt sich ein schwacher Absatz von Berlinerblau. Frisch bereitetes Bittermandelwasser zeigte noch bei 50facher Vedünnung mit Wasser deutlich nach einigem Erwärmen eine rothe Färbung durch Pikrinsäure auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge. — Die Pikrinsäure ist nach Vogel besonders geeignet, um im Tabaksrauch den Blausäuregehalt nachzuweisen. Es wurde mittelst eines Aspirators Tabaksrauch durch Kalilauge geleitet, letztere hierauf verdünnt, mit Pikrinsäure versetzt und gekocht; die tiefdunkelrothe Färbung trat sogleich ein.

---

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 14, p. 545.

**) Diese Zeitschrift Bd. 3. p. 464.

Prüfung des Chloroforms. Nach Städeler *) kommt jetzt häufig ein in beständiger Zersetzung begriffenes Chloroform vor. Frisch über etwas Alkali rectificirt, hat es den Geruch des reinen Chloroforms, es wird aber rasch sauer und nimmt den erstickenden Geruch des Phosgengases an. Ein solches in Zersetzung begriffenes Chloroform löst das Gallenroth (Bilirubin) nicht mit gelber oder orangerother Farbe, sondern mit grüner, und ebenso werden die gelben Chloroformlösungen dadurch bald grün gefärbt. Diese Angaben Städelers kann ich vollkommen bestätigen (N.). Da nun weniger wie 1 Mgrm. Bilirubin zu dieser Reaction ausreichend ist und dieselbe schon dann eintritt, wenn die Zersetzung des Chloroforms eben beginnt und der Geruch des Phosgengases noch nicht deutlich wahrzunehmen ist, so hält Städeler mit Recht das Bilirubin für ein ausgezeichnetes Reagens, um Chloroform auf seine medicinische Anwendbarkeit zu prüfen. Bei gutem, aus Weingeist dargestelltem Chloroform hat Städeler die angeführte Zersetzung und die angeführte Reaction mit dem Bilirubin niemals beobachtet. Auch diese Angabe kann ich bestätigen. Jch habe eine gesättigte Lösung von reinem Bilirubin in reinem Chloroform monatelang in der Sammlung ohne Zersetzung aufbewahrt, während eine andere mit demselben Bilirubin und käuflichem Chloroform dargestellte schon nach 24 Stunden intensiv grüne Färbung zeigte. Aehnlich wie das in Zersetzung begriffene Chloroform wirkt auch freies Chlor. Alkalische Lösungen des Bilirubins werden dadurch zwar ohne weiteren Farbenwechsel gebleicht; setzt man dagegen zu einer gelben Chloroformlösung ganz wenig Chlorwasser, so tritt prachtvolle grüne Färbung ein. Ueberschuss von Chlor wirkt auch hier bleichend. Das Bilirubin kann man sich leicht nach folgender Methode darstellen: Man pulvert möglichst stark pigmentirte Gallensteine und befreit das Pulver durch wiederholtes Behandeln mit Aether von sämmtlichem Cholesterin und Fett. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure, digerirt einige Zeit, filtrirt und wäscht die dunkel braungrüne Masse mit Wasser gründlich aus. Nach dem Trocknen kocht man den Rückstand jetzt so lange mit Chloroform aus, als dieses noch etwas aufnimmt, destillirt das Chloroform ab und behandelt die zurückgebliebene Masse mit absolutem Weingeist. In die alkoholische Lösung geht neben anderen Stoffen ein braunes Pigment, Bilifuscin, über, während das Bilirubin, freilich noch nicht rein, zurückbleibt. Will

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132. p. 329.

man letzteres chemisch rein haben, so löst man es noch einige Mal in Chloroform auf, verdunstet die filtrirte Lösung und wäscht den Rückstand mit Aether und Weingeist. Schliesslich lässt man die Chloroformlösung bis zur beginnenden Ausscheidung des Bilirubins verdunsten und fällt darauf das Bilirubin durch Zusatz von Alkohol. Auf diese Weise wird das Bilirubin als amorphes orangefarbenes Pulver erhalten, wobei aber ein ziemlich bedeutender Verlust nicht zu vermeiden ist. Zur Prüfung des Chloroforms ist das Bilirubin auch ohne diese letzte Fällung rein genug. Nach Dragendorff*) genügt es zur Darstellung des Reagens, Galle im Wasserbade zur Trockne zu bringen und den Rückstand mit rectificirtem Schwefelkohlenstoff zu extrahiren. Die erhaltene Flüssigkeit wird filtrirt, das Filtrat verdunstet und der bleibende Rückstand mehrmals mit Alkohol und dann mit Aether ausgezogen. Es hinterbleibt ein rother krystallinischer Rest, der in Alkohol und Aether schwer löslich ist und das Bilirubin in genügender Reinheit darstellt. Will man sich schnell ein kleines Quantum des Stoffes bereiten, so braucht man nach D. nur frische Galle mit etwas Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, mit reinem schwefelfreiem Schwefelkohlenstoff zu schütteln. Die sich abscheidende Schwefelkohlenstoffschicht wird getrennt, und der nach dem Verdunsten bleibende Rückstand mit Alkohol und Aether gereinigt. Alles hierbei ungelöst bleibende Pulver kann man direct verwenden.

Zum Nachweis von Morphin. Nach Untersuchungen von Fröhde**) gibt die Molybdänsäure eine sehr empfindliche und wohlcharakterisirte Reaction auf Morphin. Löst man Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure und tröpfelt diese Lösung zu geringen Mengen von Morphin, das an Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure gebunden, aber auch frei sein kann, so entsteht eine prächtige violette Färbung, welche später in Blau, dann in Schmutziggrün übergeht; zuletzt wird die Lösung beinahe farblos. Diess gilt von den kleinsten Spuren von Morphin und man kann so kaum bemerkbare Stäubchen der Base entdecken, indem an der Stelle, wo solche liegen, durch Zusatz eines Tropfens molybdänhaltiger Schwefelsäure eine schön violette Färbung entsteht. Bei grösseren Mengen von Morphin, nament-

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 3, p. 496.

**) Archiv der Pharm. Bd. 186, p. 54.

lich der salzsauren Verbindung, geht die violette Färbung in Schwarzgrün oder Olivengrün, an einzelnen Stellen in ein schönes Grasgrün über. Leicht erhält man die verschiedenen Farben, wenn man die Schwefelsäure allmählich auf die einzelnen Morphinstückchen fliessen lässt oder auch festes molybdänsaures Natron und Morphin tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure begiesst. Zur Darstellung der Probeflüssigkeit löst man etwa 5 Mgrm. molybdänsaures Natron in je 1 CC. Schwefelsäure auf. 4 Mgrm. essigsaures Morphin wurden in 1 CC. Schwefelsäure gelöst; von dieser Lösung gaben Tropfen mit eben so viel molybdänhaltiger Schwefelsäure zusammengebracht, deutliche Reactionen.

Bringt man die schwefelsaure Lösung des Morphins auf feste salpetersaure Salze, so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das salpetersaure Salz. Es zeigen diese Zone besonders deutlich Kali-, Natron-, Silber-, Quecksilbersalpeter, aber auch salpetersaurer Baryt, -Strontian, salpetersaures Kupferoxyd, Ammoniak etc. Diese Reaction ist nicht ganz so empfindlich, wie jene mit Molybdänsäure auf Morphin in fester Form. Bringt man zu der Lösung von salpetersaurem Kali, Natron, Silber, Quecksilberoxydul oder Oxyd von der Lösung des Morphins in Schwefelsäure, so entstehen je nach der Concentration violettrothe, braunrothe oder braungelbe Färbungen. Ferridcyankalium und Nitroprussidnatrium geben ebenfalls, fest oder gelöst, violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen. Ebenso erhält man auch mit reinem Zinnoxyd, das mit einer Lösung von Morphin in Schwefelsäure betupft wird, eine violettrothe Zone. Fröhde behält sich vor, auch die übrigen Alkaloïde in gleicher Weise, namentlich auch ihr Verhalten zur Molybdänsäure, zu prüfen.

Berichtigung einer dem Morphin zugeschriebenen Reaction. Gelegentlich einer Besprechung der von Husemann aufgestellten Nachweisungsmethoden des Morphins machte Dragendorff *) folgende Angabe: Kocht man Morphin mit nicht zu verdünnter phosphoriger oder unterphosphoriger Säure und vermischt dann die Flüssigkeit mit viel concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe röthlich-violett, mit etwas Salpetersäure gelblich und dann in Berührung mit metallischem Kupfer erwärmt, grünlich bis prachtvoll blau. Es wollte damals nicht gelingen, die Reaction ohne Morphin herbeizu-

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 2, p. 461.

führen und D. hielt daher die in der Flüssigkeit eintretende prachtvoll blaue Farbe, deren Ton etwas an die Reaction des genannten Alkaloïds mit Eisenoxydsalzen erinnert, dem Morphin eigenthümlich. Bei einer Wiederholung der Versuche fand nun der Verf. *), dass die Färbung auch ohne Morphin hervorgerufen werden kann. Sie tritt ein, wenn man etwa 8 CC. reine concentrirte Schwefelsäure mit etwa 4—6 Tropfen Salpetersäure mengt, in dieses Gemisch einen Streifen Kupferblech bringt, erwärmt, bis eine starke Gasentwickelung eintritt, und dann die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlässt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung fangen allmählich blaue Streifen, vom Kupfer ausgehend, an, sich in der Flüssigkeit zu verbreiten und diese ist in der Regel bald schön königsblau gefärbt. Sollte die Reaction ausbleiben, so kann man sie mitunter durch einen Tropfen Salpetersäure und Erwärmen hervorrufen. Schüttelt man die blau gewordene Flüssigkeit, so entfärbt sie sich meistens, nimmt aber in vielen Fällen später wieder eine blaue Farbe an. Die Färbung rührt also nur von der Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Kupfervitriol in Schwefelsäure her und D. fand Gmelin's' **) Versuche hierüber vollkommen bestätigt. Die Reaction ist ganz analog der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenvitriol.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Ueber die Anwendung des Barythydrats in der Elementaranalyse. Zur Absorption der bei der Elementaranalyse auftretenden Kohlensäure schlägt U. Kreusler ***) Barythydrat vor, welches manche Vorzüge vor dem von Mulder †) zu gleichem Zweck empfohlenen Natronkalk haben soll. Das Barythydrat wird durch Mischen einer heissen Chlorbaryumlösung mit der entsprechenden Menge Natronlauge von bekanntem Gehalt und Erhitzen der erhaltenen Krystalle in einer Porzellanschale bis zum Festwerden dargestellt. Die Anwendung kann ganz in der von Mulder angegebenen Weise geschehen. Einfacher aber verfährt man nach Kreusler folgendermaassen: Eine U-förmige

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 4, p. 414.

**) Dessen Handbuch Bd. 3, p. 404

***) Zeitschrift f. Chem. Bd. 2 (N. F.), p. 292.

†) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 2.

Röhre wird mit so viel gekörntem Barythydrat gefüllt, dass beiderseits noch Raum für eine 1 Cm. starke Schicht Chlorcalcium übrig bleibt. Der mit dem Chlorcalciumrohr zu verbindende Schenkel wird mit etwa linsengrossen, der andere mit ganz kleinen aber abgesiebten staubfreien Stückchen von Barythydrat gefüllt. Zweckmässig trennt man beide Schichten durch einen lockeren Baumwollenpfropf. Es genügt nämlich ersterer Schenkel völlig zur Bindung der Kohlensäure und nur dieser braucht jedesmal frisch gefüllt zu werden, während der andere mit den feineren Stückchen nur die vollständige Absorption der letzten Spuren sichert und daher nur von Zeit zu Zeit neu gefüllt zu werden braucht. Die Absorption erfolgt mit grosser Energie unter Erwärmung und da dabei das Hydratwasser des Barythydrats frei wird, so müssen beide Schenkel oben mit einer durch Baumwolle von dem Baryt getrennten Schicht Chlorcalcium versehen sein. Mit der Barytröhre wird endlich, durch eine kleine Chlorcalciumröhre davon getrennt, eine kleine Kugelröhre mit Barytwasser verbunden, die nicht gewogen nur zur Controle der Geschwindigkeit der Verbrennung dient. Am Schlusse der Verbrennung wird hierdurch zu gleicher Zeit die eintretende Luft von ihrem Kohlensäuregehalt befreit. Die Anwendung des Barythydrats gestattet, die Verbrennung mit grosser Schnelligkeit, in 20—30 Minuten auszuführen. Selbst wenn bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen die Gasblasen so rasch durch das vorgeschlagene Barytwasser strichen, dass sie nicht mehr gezählt werden konnten, war das Resultat ein befriedigendes. Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen wird es vielleicht zweckmässig sein, ein Röhrchen mit Schwefelsäure nach Mulder einzuschalten. Die von Kreusler mitgetheilten Beleganalysen stimmen gut. Aus dem gebrauchten Barythydrat gewinnt man durch Auskochen mit Wasser den noch nicht in kohlensaures Salz übergegangenen Theil wieder, während letzteres wieder in Chlorbaryum und Aetzbaryt umgearbeitet wird.

Eine neue Methode, Stickstoff in organischen und unorganischen Körpern zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Diese von Wheeler *) angegebene Methode beginnt damit, durch einen im Verbrennungsrohr entwickelten Strom Sauerstoff alle atmosphärische Luft aus dem Apparat zu verdrängen. Vorn im Rohr befindet sich eine Schicht metallisches Kupfer; würde man dieses in der

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96, p. 239.

Sauerstoffatmosphäre erhitzen, so würde die stattfindende Oxydation ein Wiedereindringen von Luft bewirken und müsste man, um dieses zu verhindern, das Gasleitungsrohr circa 30 Zoll lang machen und durch Quecksilber absperren. Diess umgeht man, indem man durch eine bestimmte Menge Kohlensäure den Sauerstoff aus dem Rohr austreibt, so dass das Kupfer von dieser umgeben ist. Nachdem diess geschehen, beginnt man die eigentliche Verbrennung, wie gewöhnlich von vorn nach hinten fortschreitend und fängt das Wasser im Chlorcalciumrohr, die Kohlensäure im Kaliapparat und den Stickstoff, gemengt mit Sauerstoff, in einem eignen Apparat über Quecksilber auf. Wheeler benutzt hierzu das Bunsen'sche Quecksilbergasometer mit einigen kleinen Abänderungen. Statt des ursprünglich angegebenen oberen Verschlusses durch einen in das Kautschukrohr geschobenen umbundenen Glasstab, wendet W. den Bunsen'schen Schraubenquetschhahn an und rückt das Gasleitungsrohr möglichst nahe an das obere Ende des Gasometers heran, so dass gerade noch die Backen des Quetschhahns dazwischen Raum haben (Taf. II., Fig. III.). Das nicht capillare Gasleitungsrohr wird beim Füllen des Gasometers mit Quecksilber, durch das Steigrohr e ebenfalls gefüllt, indem man so lange Quecksilber einfliessen lässt, bis es aus der Spitze c ausfliesst. Während des Ausfliessens schliesst man erst c durch einen darauf gedrückten Wachsstopfen oder eine Kautschukkappe, schraubt dann den Quetschhahn fest zu und kann eines luftdichten Verschlusses sicher sein. Das Gasometer ist mit einer Millimeterscale versehen, welche von oben nach unten beziffert sein muss und vor dem Gebrauche calibrirt wird. Der einem Mm. entsprechende Raum wird auf absolutes Maass, in Kubikcentimeter, berechnet nach der Formel *):

$$c = \frac{g\,(1 + 0{,}0001815\,t)}{13{,}596\,v}$$

Dasselbe geschieht mit dem Eudiometer, in welchem die folgende Analyse des erhaltenen Gasgemenges ausgeführt wird. Die Instrumente werden dadurch vergleichbar, was nöthig ist, da man nur einen aliquoten Theil des ganzen Gasmenges analysirt und das Resultat dann auf dieses berechnet. Das Verfahren ist nun folgendes: Ein etwa 2—2 1/2 Fuss langes Verbrennungsrohr wird hinten rund zugeschmolzen. Man wählt etwas starkwandige Röhren und legt sie im Verbrennungsofen in ein Bett von Magnesia, um das Aufblasen zu verhüten. Zu-

*) Bunsen's Gasometrische Methoden, p. 36.

erst kommt eine Mischung von etwa 3—5 Grm. chlorsauren Kalis mit etwa ebensoviel frisch geglühtem Kupferoxyd hinein (Taf. II., Fig. II.). Das chlorsaure Kali muss durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, fein gepulvert und völlig getrocknet sein. Man mischt es am besten im Rohr mit dem Kupferoxyd mittelst des Mischdrahtes. Darauf folgt eine circa 2 Zoll lange Schicht reines Kupferoxyd und auf dieses eine gewogene Menge chemisch reines, bei 100° C. getrocknetes oxalsaures Bleioxyd, welches so mit dem Kupferoxyd gemischt wird, dass man die Stelle, wo es liegt, gerade noch durch die etwas hellere Färbung erkennen kann und zwischen ihr und dem chlorsauren Kali noch ein Zoll reines Kupferoxyd bleibt. Dieses Salz dient zum Austreiben des Sauerstoffs aus dem Rohr beim Beginn der Operation. Seine Kohlensäure wird natürlich in Rechnung gebracht und hängt somit von seiner Reinheit die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung ab. Wheeler stellt das oxalsaure Bleioxyd, welches er allein zu diesem Zweck tauglich gefunden, durch Fällen von Bleizucker mit krystallisirter Oxalsäure dar. Es lässt sich gut durch Decantation auswaschen und entspricht in völlig trocknem Zustande der Formel PbO, C_2O_3. Die Analyse ergab 29,8365 Proc. Kohlensäure, statt 29,815 Proc., und da man nie mehr als 0,5 Grm. des Salzes anwendet, so ist der auf Kohlenstoff berechnete Fehler höchstens 0,0000291 Grm. Auf das Bleisalz folgt im Rohr wieder eine Schicht reines Kupferoxyd. Darauf die getrocknete Substanz, welche gut mit dem Kupferoxyd gemischt wird, dann wieder reines Oxyd und endlich 3—6 Zoll metallisches Kupfer. Man befestigt nun an das Rohr, nachdem man einen Kanal geklopft etc., ein Chlorcalciumrohr und durch ein dickwandiges Stück Kautschukrohr einen Kaliapparat, an dessen anderem Ende ein- für allemal ein Röhrchen mit festem Kalihydrat befestigt ist. Auf dieses steckt man ein etwa 4 Zoll langes Kautschukrohr, in welchem ein etwa eben so langes, am Ende aufwärts gebogenes und in eine stumpfe Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt. Das auf die oben angegebene Weise mit Quecksilber gefüllte Gasometer wird nun, nachdem man unter Quecksilber das Steigrohr entfernt und den Tubus mit dem Finger verschlossen hat, in eine kleine Quecksilberwanne gebracht und in aufrechter Stellung so vor dem Apparat befestigt, dass man das Gasleitungsrohr später bequem einführen kann. Ist der Apparat zusammengestellt, hat man sich vom guten Schluss überzeugt, so beginnt man mit der Erhitzung des hintersten Endes des Rohres, wodurch sich ein Strom Sauerstoff entwickelt. Sobald ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glimmender Spahn sich entflammt, was schon nach 6—8 Minuten der Fall ist,

entfernt man das Feuer von dem chlorsauren Kali und entwickelt durch Erhitzen des Bleisalzes Kohlensäure, welche den Sauerstoff austreibt. Man taucht jetzt das Gasleitungsrohr unter Quecksilber, damit nicht in Folge der Absorption der Kohlensäure durch die Kalilauge ein Wiedereindringen von Luft stattfinden kann. Sobald man diese Absorption bemerkt, fängt man an, das metallische Kupfer zu erhitzen, welches nun rein blank bleibt. Wenn die dunkle Rothgluth erreicht ist, schreitet man weiter nach hinten fort, führt zugleich das Gasleitungsrohr, ohne es aus dem Quecksilber zu ziehen, in das Gasometer ein und leitet die Verbrennung wie bei jeder anderen Analyse. Das Niveau des Quecksilbers in der Wanne hält man möglichst niedrig, damit der zu überwindende Druck nicht mit Gefahr des Aufblasens wächst und schöpft in dem Maasse, als das eindringende Gas das Quecksilber aus dem Gasometer austreibt, dieses aus. Wenn endlich das ganze Rohr mit Ausnahme des Endes, wo das chlorsaure Kali sich befindet, roth glüht und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, fängt man wieder an, Sauerstoff zu entwickeln, indem man, von hinten beginnend, das noch nicht verbrauchte chlorsaure Kali erhitzt. Sobald der Sauerstoff an die Stellen kommt, wo die Substanz sich befand und etwas Kupferoxyd reducirt ist, bemerkt man ein lebhaftes, aber ganz gefahrloses Erglühen des ganzen Röhreninhaltes, an welchem man das Fortschreiten des Sauerstoffs recht schön sehen kann. Endlich oxydirt sich auch das metallische Kupfer vorn im Rohr und wenn man nicht die Sauerstoffentwicklung mässigt, so stürzt es, wenn das letzte Atom Kupfer oxydirt ist, plötzlich mit solcher Schnelligkeit durch den Kaliapparat hindurch, dass unfehlbar etwas Kohlensäure unabsorbirt mit in das Gasometer geht. Dieser Punkt erfordert die meiste Aufmerksamkeit und Geduld. Lässt man zu langsam gehen, so steigt das Quecksilber wohl bis in den Kaliapparat zurück und ist, wenn es eine gewisse Höhe erreicht hat, nicht mehr aufzuhalten, es wird dann oft mit grosser Gewalt bis in das Chlorcalciumrohr geschleudert. Hat man diese Klippe glücklich vermieden, so leitet man so lange Sauerstoff durch, bis alle Verbrennungsprodukte in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate gelangt sind. Man zieht nun das Gasleitungsrohr aus dem Gasometer heraus und nimmt den Apparat auseinander. Aus dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat saugt man mit einem Aspirator den Sauerstoff aus und ersetzt ihn durch von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Luft, worauf die Apparate gewogen werden. Von der gesammten Kohlensäure zieht man die aus dem Bleisalz stammende, berechnete Menge ab und erhält Kohlenstoff und Wasserstoff, wie bei

jeder Elementaranalyse. Man schreitet nun zur Analyse des erhaltenen Gasgemenges, zur Bestimmung des Stickstoffs. Zuerst wird das Gesammtvolum abgelesen, nachdem man das Gasometer in die Bunsen'sche Quecksilberwanne getragen, senkrecht gestellt und die nöthige Zeit hat verfliessen lassen. Die Höhe des Quecksilbers in dem Gasometer über dem äusseren Niveau in der Wanne bringt man in Rechnung, dann setzt man das Steigrohr unter Quecksilber ein und hebt den Apparat heraus. Die Ueberführung eines Theils des Gemenges in ein Eudiometer geschieht auf folgende Weise: Man entfernt zuerst den Verschluss der Spitze c, bringt sie unter das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer und lässt aus einem über dem Steigrohr aufgehängten Trichter, der durch einen Quetschhahn verschlossen und mit einer zur Spitze ausgezogenen Glasröhre versehen ist, vorsichtig Quecksilber einlaufen, bis das Niveau desselben im Steigrohr etwa 1—2 Zoll höher ist, als im Gasometer. Nun öffnet man den Schraubenquetschhahn bei d, worauf das Gas langsam in das Eudiometer steigt. Hat man genug, so schraubt man zu und nimmt das Gasometer weg. Die nun folgende Analyse beschränkt sich auf die Bestimmung des Sauerstoffs durch Verbrennen mit Wasserstoff *), wodurch sich der Stickstoff als Rest ergibt. Diesen berechnet man auf die ganze erhaltene Gasmenge, dann auf Gewicht und in Procenten. Sollte man eine Wiederholung der Gasanalyse wünschen, so wird das Ueberfüllen in derselben Weise ausgeführt, nur mit der Vorsicht, dass man zur Entfernung der im Rohr befindlichen Luft das Gas erst einige Zeit durchstreichen lässt, ehe es in das Eudiometer tritt. Die von Wheeler zur Prüfung der Methode mit Harnstoff, Harnsäure, harnsaurem Ammon, salpetersaurem Harnstoff, Hippursäure, Morphin, Narcotin, salpetersaurem Ammon, salpetersaurem Kali etc. ausgeführten Analysen ergaben sämmtlich sehr gute Resultate. Sollte bei zu stürmischer Sauerstoffentwickelung etwas Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurch in das Gasometer gelangt sein, so kann diese durch eine Kalikugel bestimmt werden, die man vor oder nach der Explosion in das Eudiometer einführt.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Quantitative Bestimmung des Strychnins und Brucins in den dieselben führenden Droguen und Präparaten. Dragendorff **)

---

*) Bunsen a. a. O. 74 ff.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 4, p. 233.

gibt dazu folgende Methoden an: 15—30 Grm. Nuces vomicae werden verkleinert, dreimal mit einer verdünnten, von den Oxydationsstufen des Stickstoffs möglichst freien Schwefelsäure (1 : 80) ausgekocht und nach jeder Auskochung scharf ausgepresst. Die Colaturen werden mit Magnesia in der Wärme gesättigt und darauf im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz verdunstet. Der Rückstand wird sogleich mit 2,4 Volum Alkohol von 30—32 Proc. Tr. versetzt, zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt, das Ungelöste noch einmal mit Weingeist von 65 Proc. Tr. ausgekocht und das erhaltene Filtrat dem ersten zugemischt. Von den alkoholischen Flüssigkeiten wird der Alkohol abdestillirt, bis nur noch 1/5 derselben zurückgeblieben. Dieser Rückstand wird mit verdünnter reiner Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung von Fett etc. mit Benzin stark geschüttelt. Das sich abscheidende Benzin wird später abgehoben, die wässerige Flüssigkeit mit Magnesia wieder neutralisirt, wobei ein zu grosser Ueberschuss der letzteren zu vermeiden ist, endlich mit Benzin stark geschüttelt und diese Operation mit neuen Mengen Benzins so oft wiederholt, als diese noch etwas zu lösen vermögen. Die Benzinlösungen werden später verdunstet, was, um das Benzin wieder zu gewinnen, in einer kleinen tubulirten und gewogenen Retorte vorgenommen werden kann, aus der man die letzten Mengen Benzin durch einen Strom trockener Luft verdrängt. Der in der Retorte bleibende Rückstand kann, wenn es sich nicht um absolut genaue Resultate handelt, als Gesammtquantum der Alkaloïde berechnet werden. Die Resultate fallen ganz befriedigend aus: Je 30 Grm. Nuces vomicae raspatae gaben 0,6997 und 0,6865 Grm. Rückstand. Je 15 Grm. derselben Brechnüsse lieferten 0,3629 und 0,3551 Grm. Alkaloïde. 0,50 Grm. Strychnin mit 30 Grm. getrocknetem und gepulvertem Schwarzbrod gemengt lieferten nach der mitgetheilten Methode untersucht 0,493 Grm. Rückstand. 0,5 Grm. Brucin ebenso behandelt gaben 0,496 Grm. Rückstand. 0,3 Grm. Brucin mit 0,3 Grm. Strychnin gemischt und ebenso behandelt lieferten 0,602 Grm.

Will man den Rückstand noch reiner haben, so kann man ihn noch einmal in möglichst verdünnter Schwefelsäure lösen, durch Ammon fällen, durch Schütteln der Flüssigkeit mit Benzin, welches man mehrmals mit neuen Mengen des letzteren wiederholen kann, die Alkaloïde wiederum in die Benzinlösung überführen und durch Verdunsten der gemischten Lösungen isoliren.

Zur Einzelnbestimmung des vorhandenen Strychnins und Brucins

versuchte Dragendorff die von Mayer *) angegebene Methode mit einer titrirten Jodquecksilber-Jodkaliumlösung. Da 1 CC. dieser Lösung 0,0167 Grm. Strychnin und 0,0233 Grm. Brucin fällt, so hoffte D. nach Art der indirecten Analyse zum Ziel zu gelangen, allein vergeblich. Mit reinen Lösungen von Strychnin und Brucin, jede für sich titrirt, wurden recht befriedigende Resultate erhalten, im Gemenge fiel das Resultat stets zu gering aus. Die verschiedene Löslichkeit des Strychnins und Brucins in Benzin erlaubte dagegen eine ziemlich genügende Trennung beider. Lässt man eine Lösung von Strychnin und Brucin in Benzin vorsichtig verdunsten, so wird es gelingen, fast alles Strychnin aus derselben krystallinisch zu gewinnen, während das mit Benzin eine übersättigte Lösung gebende Brucin noch in der Mutterlauge bleibt. Letztere kann man abgiessen, die Krystalle schnell mit wenig Benzin abspülen und dann trocknen. Dem später zu ermittelnden Gewichte derselben braucht dann nur die kleine Menge Strychnin hinzuaddirt zu werden, welche in der Mutterlauge zurückbleibt und nach Versuchen von D. für jeden CC. etwa 0,00683 Grm. beträgt. Nach diesem Verfahren wurden aus einer Mischung von je 0,3 Grm. Brucin und Strychnin 0,288 Grm. Strychnin und 0,310 Grm. Brucin erhalten.

Zur Abscheidung der Alkaloïde gibt D. dem Benzin entschieden den Vorzug. 100 Theile Benzin lösen 0,607 Theile reines krystallisirtes Strychnin **). 100 Theile Amylalkohol 0,55 Theile. 100 Theile Aether lösen dagegen nur 0,08 Theile. Dragendorff wendet daher auch bei der Untersuchung auf Strychnin in Vergiftungsfällen das Benzin an, welches beim Schütteln mit wässerigen Flüssigkeiten, sobald diese mit Ammon oder Magnesia gesättigt sind, leichter Strychnin aufnimmt, ohne sich in bemerkenswerther Weise in der Flüssigkeit zu lösen oder von ihr und den in ihr vorhandenen Salzen in Mengen, welche die späteren Reactionen beeinflussen könnten, aufzunehmen. Ausserdem belästigt das Benzin weniger wie der Amylalkohol.

Will man die beschriebene Methode auf Extractum nuc. vomic. spirituos. anwenden, so müssen zunächst die harzigen Stoffe entfernt werden. Man erreicht diess dadurch, dass man das Extract in möglichst wenig Alkohol löst, so dass etwa eine syrupdicke Lösung ent-

*) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 225.

**) Amorphes Strychnin ist im Moment, wo es aus seinen Lösungen abgeschieden wird, weit leichter löslich.

steht, die man mit dem 10fachen Volum der verdünnten reinen Schwefelsäure (1 : 80) versetzt, stark durchschüttelt und dann bis zum Sieden erhitzt. Die Mischung wird heiss filtrirt und das auf dem Filter bleibende mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden gemengt und nach dem Erkalten zur Reinigung mit Benzin behandelt. Nach dem Entfernen dieser Benzinschicht neutralisirt man mit Magnesia und führt dann durch Schütteln mit Benzin die Alkaloïde in dieses über. Die Benzinlösung wird, wie oben angegeben, verdunstet, der Rückstand entweder direct gewogen oder weiter gereinigt und getrennt. Tinctura nuc. vom. ist ebenso zu behandeln. Auch beim Extractum nuc. vom. aquosum ist es zu empfehlen, zunächst das Extract mit dem schwefelsäurehaltigen Wasser zu behandeln, das in demselben Unlösliche abzufiltriren, das Filtrat mit Benzin von harzartigen Stoffen und dergleichen zu befreien, endlich die vom Benzin befreite wässerige Flüssigkeit mit Magnesia zu neutralisiren, und wie oben mit Benzin vom Alkaloïd zu befreien.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Zur Analyse von Eisen und Stahl. — 1. Bestimmung des Phosphors. Das von Fresenius *) schon vor langer Zeit in Anwendung gebrachte Verfahren der Phosphorsäurebestimmung neben viel Eisenoxyd, wonach in London bei der quantitativen Ermittelung von Phosphor in Eisen und Eisenerzen gearbeitet wird, hat John Spiller **) zum Zweck der Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl in der Weise vereinfacht, dass er zu der theilweise reducirten kalten Eisenlösung so lange $^3/_2$-kohlensaures

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, p. 258.

**) The Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2, Vol. IV, p. 148.

Ammoniak setzt, bis der zuerst roth aussehende Niederschlag eine grünliche Farbe angenommen hat. Die ganze Phosphorsäure ist dann im Niederschlage enthalten; zu dem Filtrate kann man nöthigen Falls noch etwas Eisenchloridlösung und kohlensaures Ammoniak fügen, um einen weiteren Niederschlag zu erhalten, der besonders zu untersuchen ist. Seine Aufmerksamkeit muss man darauf lenken, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht höher wie 70° F. (21° C.) oder höchstens 75° F. (24° C.) ist, indem man andernfalls einen Verlust an Phosphorsäure erleidet, wie folgende Versuche ergeben:

Temperatur, ausgedrückt in Graden Celsius.	Procentgehalt an Phosphor bei dem ersten Niederschlag:	bei dem zweiten Niederschlag:
21	0,103	0,000
38	0,146	0,004
38	0,258	0,006
65	0,238	0,002.

Ferner ist es von Vortheil, nach dem Lösen des Eisens in rothem Königswasser einige Stückchen kohlensaures Ammoniak einzutragen, um durch das so bewirkte Aufbrausen von Kohlensäure die Austreibung der Salpetrigsäure-Dämpfe zu befördern. Der grosse Ueberschuss an Säure muss dann durch Abdampfen verjagt und die verdünnte Lösung mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak neutralisirt werden, bevor saures schwefligsaures Ammoniak zur Reduction des Eisenoxydes hinzugegeben wird. Bei verschiedenen Proben Schmiedeeisen, welche der Verf. gleichzeitig nach dem früheren (II) und dem abgeänderten Verfahren (I) untersuchte, erhielt derselbe folgende Resultate:

Probe:	Phosphorgehalt in Proc.: I.	II.
A.	0,034	0,036
B.	0,048	0,043
C.	0,103	0,108 *)
D.	{0,142	—
	{0,148	—
E.	0,150	0,160.

Für die Analyse von Gusseisen, welches viel Silicium enthält, bemerkt der Verf., dass es hierbei nöthig wird, den Niederschlag auf Kieselsäure zu prüfen und diese eventuell abzuscheiden.

---

*) Mittel aus zwei Versuchen, wobei 0,104 und 0,112 Proc. Phosphor erhalten wurden.

2. Bestimmung des Siliciums in seinen beiden Modificationen. Alle die Eisensorten, welche nach dem Verfahren von Bessemer leicht Stahl liefern, enthalten den Kohlenstoff grösstentheils als Graphit oder β-Kohlenstoff. Dasselbe ist mit Silicium der Fall, sie enthalten nämlich auch mehr β-Si als α-Si. Zur Bestimmung dieser löst man nach Phipson *) die Eisensorte in Königswasser, wodurch man die Bildung kleiner Mengen von Siliciumoxyd vermeidet und die Spuren entstehenden Siliciumwasserstoffs oxydirt. Die von α-Si herrührende Kieselsäure geht dabei ganz in Lösung und die aus β-Si stammende bleibt als Rückstand. Phipson hält bei der Analyse des Eisens die Bestimmung der Modification von Kohlenstoff und Silicium für nothwendig, sobald es sich darum handelt, zu wissen, ob das Eisen zur Stahlbereitung geeignet ist oder nicht.

3. Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens. O. L. Erdmann **) bemerkt, dass er mehrmals in Eisenerzen Spuren von Kobalt gefunden habe, und ebenso nunmehr auch in verschiedenen Eisensorten des Handels, während die Nachweisung des Nickels neben demselben nicht immer sichere Resultate gab.

Diese Mittheilung bestätigt die früher schon von Fresenius ***) gemachten Beobachtungen. Bei den zahlreichen, gar nicht in die Oeffentlichkeit gelangten Analysen von Eisen, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, ist sehr häufig Kobalt und Nickel gefunden und bestimmt worden. Ein aus Spatheisenstein erblasenes Spiegeleisen z. B., dessen Analyse Prof. Fresenius mitgetheilt hat (diese Zeitschrift 1863, p. 41), enthielt 0,016 Proc. Nickel und eine unbestimmbare doch deutlich nachweisbare Menge von Kobalt.

Bestimmung des Wismuthgehaltes in Bleilegirungen. A. Patera †) empfiehlt, wie diess Ullgren ††) schon vor längerer Zeit gethan, zur Bestimmung des Wismuths neben Blei jenes durch reines Blei auszufällen. Während Ullgren die Ausfällung in essigsaurer Lösung bewirkt, wendet Patera die salpetersaure an. Der Process verläuft nach dessen Angabe rasch und die Ausscheidung ist vollständig. Man beachte, dass die Lösung stark mit Wasser verdünnt sein muss

*) Compt. rend. T. 60, Nr. 14, p. 803 und Nr. 15, p. 1030.
**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, p. 120.
***) Dessen Anl. z. quantit. Anal., 4. Aufl., 1858. p. 682.
†) Berggeist 1866, Nr. 28.
††) Berzelius' Jahresbericht, Jahrg. 21, p. 148.

und setze daher bei hohem Wismuthgehalt der Verbindung zu der Lösung Wasser in dem Verhältnisse, in welchem Wismuth ausgefällt wird. Nach beendigter Fällung wird das schwarze, pulverförmige, metallische Wismuth schnell vom Bleistreifen abgewaschen, die Bleilösung abgegossen, der Wismuthniederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gut ausgesüsst, auf ein möglichst kleines Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Zahlreiche von Patera und E. Visoky ausgeführte Versuche, bei denen der Wismuthgehalt vergleichungsweise nach dieser Methode und durch Trennung der Chlormetalle mittelst Aether-Alkohols bestimmt wurde, gaben nach der Versicherung des Ersteren gut übereinstimmende Resultate. — (Nach Ullgren wird das gefällte Wismuth nicht direct gewogen, sondern in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung entweder durch kohlensaures Ammon gefällt oder durch Glühen des trocknen Nitrates in Oxyd übergeführt).

Volumetrische Bestimmung des Silbers für photographische Zwecke. H. Vogel *) hat speciell für die photographische Praxis eine Methode der Silberbestimmung beschrieben, welche vor der gewöhnlichen Methode — Fällen des Silbers mit Chlornatriumlösung — die Vortheile hat, dass sie sich auch bei sauren Lösungen sehr gut anwenden lässt, dass die Anwesenheit organischer Substanzen nicht störend einwirkt, und dass endlich der Endpunkt der Fällung leicht zu erkennen ist.

Als Fällungsmittel des Silbers aus seinen Lösungen gebraucht der Verf. Jodkalium und als Indicator salpetrige Säure haltende Salpetersäure und Stärkelösung. Fügt man etwas von den beiden letzteren Flüssigkeiten zu einer Silberlösung und gibt dann Jodkaliumlösung hinzu, so entsteht ein Niederschlag von Jodsilber und eine Blaufärbung der Lösung durch Jodstärke. Diese blaue Färbung verschwindet aber, so lange noch eine Spur ungebundenen Silbers vorhanden ist, augenblicklich wieder beim Umschütteln; hat man jedoch alles Silber als Jodsilber ausgefällt, so entsteht bei einem sehr geringen Ueberschusse von Jodkalium eine dauernde tief blaue oder blaugrüne Färbung. Diess Verfahren ist eine zweckmässige Abänderung der Methode von Pisani **), welche auf einer ähnlichen Grundlage beruht. Die nöthigen Flüssigkeiten bereitet man auf folgende Weise:

---

*) Pogg. Ann. Bd. 124, p. 347; Jacobsen's chem.-techn. Repertorium, Jahrg. III (II), p. 99.

**) Jahresber. von Liebig und Kopp 1856, p. 749.

Jodkaliumlösung. 10 Grm. reines trocknes Jodkalium werden in Wasser zu ein Liter gelöst und darauf noch 23,4 CC. Wasser zufliessen lassen. (100 CC. der Lösung fällen dann genau 1 Grm. Silber.)

Salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure erhält man durch Vermischen von 1000 Grm. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. mit 1 Grm. reinem Eisenvitriol.

Stärkelösung bereitet man durch Abbrühen von 1 Thl. Stärke mit 100 Thln. Wasser und darauffolgendes Klären; auf 100 CC. desselben fügt man jetzt noch 20 Thle. reinen Salpeters zu.

In einer späteren Publikation *) bemerkt Vogel, dass Hauptbedingung bei Anstellung seiner empfohlenen Silberprobe die gute Beschaffenheit der Stärkelösung und der betr. Salpetersäure sei: denn ist eine oder die andere verdorben, so tritt die blaue Färbung nicht ein. Um sich daher von vornherein von der Güte derselben zu überzeugen, bringt man zunächst die zu einer Probe nöthige Stärkelösung (10 bis 12 Tropfen) und Salpetersäure (1 CC.) in ein Kölbchen, stellt die Jodkaliumlösung in der Bürette auf 0 und lässt einen einzigen Tropfen derselben in die Stärke-Salpetersäurelösung fallen. Die blaue Farbe muss augenblicklich eintreten. Geschieht diess, so fügt man 1 CC. der zu bestimmenden Silberlösung zu der blauen Flüssigkeit, die sich dann sogleich wieder entfärbt, und beginnt die Titrirung; im anderen Falle muss man sich frische Stärkelösung und Salpetersäure bereiten. Die Jodkaliumlösung lässt man bei langsamerem Verschwinden der blauen Färbung mit Vorsicht zufliessen, schüttelt tüchtig und erkennt dann an dem bleibenden Auftreten der blauen Färbung den Endpunkt der Reaction. Die verbrauchten Kubikcentimeter geben nun den Gehalt in Grm. Silbersalpeter an in 100 CC. der zu prüfenden Silberlösung, d. h. den Procentgehalt.

Bestimmung des Urans in seinen Erzen. A. Patera **) gibt zur raschen Prüfung der Uranerze auf ihren Gehalt folgendes Verfahren an: Eine abgewogene Menge der zu prüfenden Substanz wird in Salpetersäure aufgelöst und ein Ueberschuss an Säure hierbei möglichst vermieden. Die saure Lösung wird mit Wasser verdünnt und

---

*) Photographische Mittheilungen von H. Vogel 1865, Nr. 13, p. 5, durch Jacobsen's chem.-techn. Repertorium, Jahrg. IV (I), p. 116.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 180, p. 242.

direct mit kohlensaurem Natron übersättigt. Nachdem die Flüssigkeit nun zum Kochen erhitzt worden ist, um das Uranoxyd zu lösen und die etwa gebildeten sauren Kalk- und Eisencarbonate zu zersetzen, filtrirt man den Niederschlag ab und wascht ihn mit heissem Wasser aus. Das Filtrat, welches ausser Uran nur Spuren fremder Metalle in Lösung enthält, wird mit Natronlauge gefällt und der schön orangefarbige Niederschlag von saurem uransaurem Natron (Uranoxyd-Natron) nur wenig ausgewaschen und getrocknet. Die trockne Verbindung wird vom Filter möglichst abgelöst, im Platintiegel geglüht und die Asche des besonders eingeäscherten Filters hinzugegeben. Bringt man hierauf den Tiegelinhalt auf ein kleines Filter, so lässt sich derselbe sehr gut auswaschen und gibt nach dem Trocknen und Glühen Uranoxyd-Natron von der Zusammensetzung: $NaO, 2Ur_2O_3$, aus welchem der Uranoxydoxydulgehalt der Probe berechnet wird. Nach Angabe des Verf. entsprechen 100 Thle. des Uranoxyd-Natrons 88,3 Thln. Uranoxydoxydul. Ich bemerke hierzu, dass Patera hierunter nicht das gewöhnliche Oxyduloxyd verstehen kann, sondern die von Péligot beschriebene Verbindung $Ur_4O_5 = 2UrO, Ur_2O_3$, denn 100 Thle. $NaO, 2Ur_2O_3$ entsprechen 36,39 Thln. Ur_3O_4 und 87,68 Thln. Ur_4O_5. Richtiger wird es sein, sich bei der Berechnung des letzteren Werthes zu bedienen, welchem das Aequivalentgewicht 59,4 für Uran (nach Ebelmen) zu Grunde liegt. Diese Zahl hat bekanntlich Berzelius schon für die richtigere gehalten und sie erlangt eine Bestätigung durch die Analysen des phosphorsauren Uranoxydes, welche von Knop und Arendt ausgeführt worden sind, die bei Annahme des von Ebelmen bestimmten Aequivalentes besser mit der theoretischen Menge stimmen, als bei der Zugrundelegung der Zahl 60, wie sie von Péligot ermittelt wurde. Der Verf. sagt, dass zahlreiche Proben, welche im Joachimsthaler Probirgaden vergleichend mit analytischer Bestimmung gemacht wurden, so nahe übereinstimmende Resultate gaben, dass die Methode bei der Uebernahme von Uranerzen als Einlöseprobe benutzt wird.

Prüfung des Magnesiums. Nach den Versuchen von J. Alfred Wanklyn und Ernest T. Chapman *) kann aus dem Wasserstoffvolumen, welches eine abgewogene Menge Magnesium mit verdünnten

*) The Journ. of the Chem. Soc. Vol. IV. Ser. 2, p. 141.

Säuren liefert, sehr einfach die Reinheit des Metalles festgestellt werden. Das Verfahren gestattet eine solche Genauigkeit, dass nach den Verf. hiernach wohl auch das Aequivalentgewicht einiger Metalle auf exacte Weise zu bestimmen ist.

Das im Handel vorkommende Magnesium, in der Form, wie es zur Erzeugung des „Magnesiumlichtes" Verwendung findet, scheint nach den Versuchen der Verf. sehr rein zu sein. Nach drei Versuchen, wozu immer blankes, durch Sandpapier gereinigtes Magnesium gebraucht wurde, ergaben sich 100,38, 100,78 und 100,19 Proc. wirkliches Magnesium. Die Versuche wurden mittelst eines Rose'schen Kohlensäureapparates angestellt und in den oberen Raum dieses durch einen Hahn in zwei Abtheilungen getrennten Apparates verdünnte Essigsäure gebracht und in den unteren Raum die abgewogene Menge Magnesium nebst etwas Wasser. Die Gasleitungsröhre wird in dem Tubulus des oberen Raumes durch einen Kork befestigt. Das entwickelte Wasserstoffgas wird über Wasser aufgefangen und sein Gewicht nach Ermittelung des Barometerstandes, der Temperatur und der Tension des Wasserdampfes nach üblichem Verfahren bestimmt und berechnet.

Es mag hierzu bemerkt werden, dass Fr. Schulze diess Verfahren im Wesentlichen schon in seiner Abhandlung über gasvolumetrische Analyse etc. (vergl. diese Zeitschr. Jahrg. II., p. 289) berührt hat und auch dargethan, dass hierauf eine sehr einfache Werthbestimmung des Aluminiums sich gründen lässt (a. a. O. p. 303).

Auffindung der Salpetersäure in der englischen Schwefelsäure. Aug. Vogel *) modificirt die gewöhnliche Eisenvitriolprobe für diesen Zweck auf folgende Weise: Verwitterte Eisenvitriolkrystalle übergiesst man mit Nordhäuser Schwefelsäure und erhält nach mehrmaligem Umschütteln eine milchige Flüssigkeit, welche nach einigem Stehen in einer wohlverschlossenen Flasche ganz klar wird und von dem entstandenen Bodensatze decantirt werden kann. Von der zu prüfenden englischen Schwefelsäure gibt man nun ungefähr 10 CC. in eine Proberöhre und fügt etwa 5 CC. der mit Eisenvitriol gesättigten rauchenden Schwefelsäure hinzu. Ist die fragliche Schwefelsäure nun im Geringsten salpetersäurehaltig, so färbt sich die ganze Flüssigkeit sogleich violettroth, während beim Uebergiessen der englischen Schwefelsäure mit einer

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 14, p. 433.

wässerigen Eisenvitriollösung die Färbung erst nach längerem Stehen an den Berührungsflächen eintritt und unter Umständen übersehen werden kann. Verschiedene Sorten englischer Schwefelsäure, welche der Verf. auf diese Weise untersucht hat, lieferten sämmtlich die angegebene Reaction, wenn auch in sehr verschiedenem Grade.

Erkennung der schwefligen Säure in geschwefeltem Kleesamen etc. Der im Handel vorkommende Kleesamen findet sich zuweilen auch geschwefelt und kann die schweflige Säure mittelst des für Hopfen schon lange in Anwendung gekommenen Verfahrens — Behandeln mit Zink und reiner Salzsäure — an der Entwicklung von Schwefelwasserstoff erkannt werden. Th. Wimmel*) empfiehlt, da der Schwefelwasserstoff bei dieser Reaction als Zersetzungsprodukt der schwefligen Säure auftritt und auch aus anderen Schwefelverbindungen, wie z. B. Senf- und Rübsamen entbunden wird, zur grösseren Sicherheit die directe Prüfung auf schweflige Säure. Der fragliche Kleesamen wird hiernach mit Wasser und etwas Salzsäure destillirt und die übergehenden Dämpfe in eine verdünnte Auflösung von Quecksilberchlorid geleitet; bei Anwesenheit von schwefliger Säure findet nach kurzer Zeit die Abscheidung von Calomel statt und im Filtrate hiervon ist Schwefelsäure enthalten. In dem von einem Hamburger Handlungshause zur Untersuchung übergebenen Kleesamen fand der Verf. aus der reichlichen Bildung von Calomel zu schliessen, eine nicht unbedeutende Menge von schwefliger Säure, während zur Controle angestellte Gegenversuche mit verschiedenen anderen Sorten von Kleesaat, sowie mit schwarzem und gelbem Senf- und Rübsamen ein durchaus negatives Resultat lieferten, indem die Sublimatlösung hierbei ganz unverändert blieb.

Zur Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltenden Materialien hat W. Hallwachs**) verschiedene zu dem Zweck vorgeschlagene Methoden geprüft und hat dabei Resultate erhalten, welche mit denen F. Gauhe's***), der jene bereits früher einer kritischen Prüfung unterzog, grösstentheils übereinstimmen.

---

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 180, p. 167.

**) Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen, Nr. 51 und 52, 1865; N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, H. 2, p. 68.

***) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 122.

1. Methode von Fehling*), modificirt von G. Müller**).

Zur Prüfung dieser Methode wurden 10 Grm. weissen Knochenleims in destillirtem Wasser eingeweicht, nach dem Aufquellen durch gelindes Erwärmen gelöst, 2,5 Grm. Alaun zugefügt und das Ganze mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 0,2 Grm. trockne Galläpfelgerbsäure bedurften 22,7 CC. dieser Lösung zur vollständigen Fällung. 1 CC. der Leimlösung entsprach somit 0,0088 Grm. Gerbsäure. Die weiter unten gegebenen Resultate einer Anzahl von Bestimmungen, welche nach dieser Methode ausgeführt wurden, sind erst nach einer Menge von Versuchen erhalten worden. Das Verfahren, scheinbar so einfach in seiner Ausführung, bietet nach dem Verf. die grösste Schwierigkeit dar. Manipulirt man in der von Müller angegebenen Weise, so erhält man stets viel zu hohe Werthe, weil sich das Ende der Bestimmung durchaus nicht genau erkennen lässt. Um möglichst genaue Resultate zu erhalten, empfiehlt Hallwachs, das Verfahren in der folgenden Weise zu modificiren. Die zerkleinerten Substanzen werden mehrmals mit Wasser ausgekocht (schon nach drei- bis viermaligem Auskochen gibt die Flüssigkeit mit Leimlösung geprüft keine Reaction mehr auf Gerbsäure), die erhaltenen Lösungen filtrirt, dann auf ein bestimmtes Volum (hier 500 CC.) gebracht, wovon dann abgemessene Mengen zur Probe verwendet werden. Man lässt nun die Leimlösung aus einer Bürette in die beständig umzurührende Probeflüssigkeit einfliessen. Das Rühren geschieht mittelst eines an beiden Enden offenen Glasröhrchens, welches man auch dazu benutzt, um von Zeit zu Zeit eine Probe der über dem abgeschiedenen Leimtannat befindlichen Lösung abzuheben und auf ein Filterchen zu bringen. Letzteres wird nach der Filtration in die Masse der Lösung geworfen. In das die filtrirte Lösung enthaltende, schräg gehaltene Röhrchen lässt man aus einer Bürette einen Tropfen der Leimlösung so einfallen, dass derselbe oben etwas verweilt, worauf man denselben mit destillirtem Wasser vorsichtig und langsam zur unteren Flüssigkeit hinspült. Ist noch nicht aller Gerbstoff gefällt, so bringen die ersten einfliessenden Theilchen der nun verdünnten Leimlösung eine mehr oder minder starke Trübung hervor. Lässt man direct die concentrirte Leimlösung eintröpfeln, so entstehen beim Eintreten der dicken, niemals völlig klaren Flüssigkeit sehr leicht Täuschungen über das Ende der Reaction. Gibt nun Leimlösung noch

*) Liebig's und Kopp's Jahresber. 1853, p. 683.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 151, p. 69.

Trübung, so spült man aus dem Röhrchen alles wieder zur Hauptflüssigkeit und fährt mit dem Zurühren der titrirten Leimlösung langsam fort, bis in den herausgenommenen filtrirten Pröbchen weder durch verdünnte Leimlösung, noch durch eine Lösung von Gerbsäure eine Trübung hervorgebracht wird. Es ist nicht nöthig, hier des Näheren zu erörtern, dass man bei der ersten Probe von 5 zu 5 CC. Leimlösung zubringt und erst bei dem zweiten oder dritten Versuche die genauere Titration folgen lässt.

Wenn es wohl nach dem Verf. zugegeben werden kann, dass mit Hülfe der besprochenen Methode brauchbare Resultate zu erhalten sind, so scheint sie doch der grossen Mühe halber, welche sie beansprucht, besonders dann, wenn viele Bestimmungen neben einander zu machen sind, nicht gerade die empfehlenswertheste zu sein. Gauhe gelangte (a. a. O. S. 126) durch seine Versuche zu demselben Resultate.

2. Methode von Monier*), modificirt von Löwenthal**).

Diese Methode beruht bekanntlich auf der Oxydation der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit durch übermangansaures Kali. Zur Erkennung der Endreaction vermischte Löwenthal die fragliche Flüssigkeit mit Indigolösung und fügte dann so lange von einer festgestellten Permanganatlösung hinzu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. Hallwachs betrachtete die Titration für beendigt, wenn die Flüssigkeit die geringste Spur eines grünlichen Schimmers verloren hatte. Rein hellgelb hat der Verf. die Lösungen nach beendigtem Versuche indessen niemals gefunden, es zeigten dieselben stets einen leichten Stich ins Rothgelbe. Diese Methode, welche der Verf. durch verschiedene Versuche geprüft hat, findet derselbe, wie früher schon Gauhe, für sehr empfehlenswerth.

3. Methode von Karl Hammer***).

Der Verf. kommt durch seine Versuche zu der Ueberzeugung, dass diese Methode die richtigsten, d. h. den wahren Verhältnissen am nächsten kommenden Resultate liefert. Die Beantwortung der Frage, ob sie als absolut richtig anzusehen sind, fällt mit der noch ungelösten Frage über die Gleichartigkeit der Gerbsäure der Galläpfel mit der Eichengerbsäure, zusammen. Der Verf. glaubt, dass die Bestimmung des Gehaltes gerbsäurehaltender Materialien mittelst dieser Methode von den betreffenden Technikern leicht ausgeführt werden könne.

---

*) Compt. rend. Bd. 46, p. 447.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 81, p. 150.

***) Ebendaselbst Bd. 81, p. 159.

4. Methode von Hugo Fleck*).

Nach dem Verfahren von Fleck wird die Gerbsäure aus ihren Lösungen mit einer titrirten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt und das überschüssige Kupferoxyd durch Titration mit Cyankalium bestimmt. Diese letztere Titrirung lässt sich bei den gefärbten Eichenrindenauszügen wegen der bedeutenden Unsicherheit in der Erkennung der Endreaction nicht anwenden. Sowohl Sackur **) als auch E. Wolff haben daher vorgeschlagen, den ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd durch Glühen an der Luft in Kupferoxyd zu verwandeln und aus dessen Menge die Gerbsäure zu berechnen. Nach einer Reihe sorgfältiger Analysen, welche E. Wolff ***) ausgeführt hat, verhielt sich in dem Niederschlage die Menge des Kupferoxyds zu der Gerbsäure wie 1 : 1,304. Hallwachs hat diess Verhältniss als richtig angenommen und auch im Uebrigen nach Wolff's Angaben gearbeitet. 1 Grm. der zerkleinerten Rinde wurde mit 300 CC. Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung mit 15 CC. einer Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd (0,211 Grm. CuO enthaltend) heiss gefällt, der Niederschlag rasch abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wurde geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, nochmals geglüht und gewogen. Die Ausführung ist ziemlich zeitraubend, und fielen nach den angestellten Versuchen die Werthe etwas zu niedrig aus. Für die Technik ist die Probe indessen jedenfalls brauchbar.

5. Methode von Mittenzwey †).

Diess Verfahren, welches auf der Eigenschaft der Gerbsäure beruht, in alkalischen Lösungen den Sauerstoff der Luft zu absorbiren, gibt nach des Verfassers Versuchen zwar etwas zu hohe, aber doch vergleichbare, für die Technik brauchbare Resultate. Die Ausführung ist indessen höchst schwierig und langwierig, wegen der peinlichen Sorgfalt, welche auf die Gleichhaltung der Temperaturverhältnisse während der ganzen Dauer der Versuche verwendet werden muss ††).

6. Methode von Handtke †††).

In Betreff dieser Methode, welche auf dem Verhalten einer ver-

*) Gerberzeitung Jahrg. 1860, Nr. 2 u. 4.
**) Ebendaselbst Bd. 31, p. 32.
***) Kritische Blätter für Forst- und Jagdwissenschaft Bd. 44, p. 167.
†) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 484.
††) Vergl. auch diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 372.
†††) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 81, p. 345.



dünnten Gerbsäurelösung gegen eine verdünnte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd bei Gegenwart von essigsaurem Natron und freier Essigsäure beruht, kann der Verf. die Angaben Gauhe's einfach bestätigen. Die Methode ist in dieser Form unbrauchbar, da je nach den verschiedenen Verdünnungen der gerbsäurehaltenden Flüssigkeiten die Resultate verschieden ausfallen. Die Beendigung der Titration ist nur äusserst schwierig zu erkennen.

7. Methode von Gerland *).

Diess auf die Ausfällung der Gerbsäure durch Brechweinstein sich gründende Verfahren, gab dem Verf. nur negative Resultate. Der Endpunkt der Reaction ist nicht zu beobachten und ebensowenig gelang es, die erhaltenen Niederschläge klar abzufiltriren.

Theodor Koller **) hingegen bemerkt, dass das Abfiltriren des feinen Niederschlages vollkommen gelingt bei Anwendung einer doppelten Lage schwedischen Filtrirpapieres; bei einfachem Filter ist das Filtrat nie frei von Spuren des Niederschlages. Koller, welcher sich mit der Gerbsäurebestimmung in den Pomeranzenschalen beschäftigt hat, kommt jedoch wie Hallwachs zu der Ansicht, dass eine genaue Bestimmung der Gerbsäure nach dem Gerland'schen Verfahren in keinem Falle zu erreichen ist. Fügt man nämlich auch genau die Menge Salmiak, welche zur Fällung der verdünnten Gerbsäure mittelst Brechweinsteinlösung nöthig ist, hinzu, so setzt sich der entstandene Niederschlag nur sehr langsam ab und erst nach tagelangem Stehen; beim Zusatz neuer Mengen Brechweinsteinlösung wirbelt der Niederschlag wieder auf, trübt dadurch die Flüssigkeit und macht die Erkennung des Endpunktes der Reaction nahezu illusorisch.

Wie gross sich die Differenzen der Gerbstoffbestimmungen in der Eichenrinde, welche nach den verschiedenen Methoden von Hallwachs ausgeführt wurden, gestalten, ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

	Procentgehalt an Gerbstoff, best. nach der Methode von:				
Rinde:	Fehling-Müller.	Löwenthal.	Hammer.	Fleck.	Mittenzwey.
A.	6,16		5,24		
B.	6,11		5,25		
I.	13,80	13,24	13,00	12,10	14,07
II.	9,74	9,35	9,00	8,48	10,31
III.	9,25	9,28	8,77	8,15	10,22
IV.	8,90	8,57	8,00	7,48	9,27.

*) Diese Zeitschrift Jahrg. II, p. 419.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, p. 206.

Auf die Mängel, welche allen diesen Methoden eigen sind, sobald es sich um die Bestimmung der Gerbsäure in der Eichenrinde handelt, hat Julius Löwe in einer Abhandlung im Jahrg. IV dieser Zeitschrift, S. 366, aufmerksam gemacht, was hier in Erinnerung gebracht werden mag.

Untersuchung der Ledersorten. Ed. Marquis *) hat eine chemische Untersuchung verschiedener Ledersorten aus den Lohgerbereien des Archangelschen Gouvernements vorgenommen, deren Gang und Resultate folgende sind.

1. Bestimmung des Fettes und Harzes im Leder.

Hierzu bediente sich der Verf. des üblichen Extractionsmittels, nämlich des Aethers. Eine abgewogene Menge der feingeschnittenen und im Exsiccator getrockneten Ledersorte wurde dreimal hintereinander mit Aether digerirt, letzterer dann abdestillirt und das Gläschen mit dem Rückstande nach Verdunstung des Aethers gewogen. Gefunden wurde in 6,211 Grm. Substanz:

Im englischen Leder 0,054 Grm. weissgelbliches Fett.
Im Sohlenleder von Archangel 0,386 Grm. flüssiges Fett und Harz von brauner Farbe und birkentheerartigem Geruch.
Im Seehundsleder 0,721 Grm. Fett und Harz wie eben angegeben.
Im dünnen Rindsleder 0,478 Grm. Fett und Harz wie oben.
Im schwarz gebeizten Oberleder 0,652 Grm. Fett und Harz wie oben.

Mit kaltem Alkohol behandelt liessen sich die harzigen Bestandtheile vom Fett trennen, welches letztere wieder getrocknet und gewogen ergab:

Im Sohlenleder von Archangel	0,096	Grm.	Fett;	Rest 0,290	Grm.	Birkentheer.
Im Seehundsleder von Archangel	0,181	„	„	„ 0,540	„	„
Im dünnen Rindsleder	0,120	„	„	„ 0,358	„	„
Im Oberleder	0,363	„	„	„ 0,289	„	„

2. Bestimmung des Kalkes im Leder.

Von jeder Sorte fein geschnittenen und im Exsiccator getrockneten Leders wurden 6,211 Grm. im Platintiegel eingeäschert, die Asche mit Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filter mit Wasser hinlänglich nachgewaschen. Aus dem Filtrate wurde der Kalk durch

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland Jahrg. 4, H. 10, p. 389 ff.

Ammon und oxalsaures Ammon ausgefällt, nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. In der erhaltenen Lösung von oxalsaurem Kalk wurde letzterer durch Chamäleon bestimmt. Die verschiedenen Ledersorten lieferten 0,062 Grm. bis 0,188 Grm. kohlensauren Kalk.

3. Bestimmung des Gerbebestandtheiles im Leder.

Aus dem Verhalten des Leders zu Reagentien ergab sich, dass durch Kochen desselben mit Wasser sich anstatt Gerbsäure- nur Gallussäurelösung erhalten liess, die sowohl mit essigsaurem Kupferoxyd, als auch mit basisch essigsaurem Bleioxyd Niederschläge bewirkte. Eine Ausnahme hiervon machte das mittelst Tanninlösung gegerbte Leder, in dessen wässerigem Auszuge Tannin nachweisbar war. Da jedoch in allen diesen wässerigen Auszügen mehr oder weniger Spuren von Kohlensäure auftreten, die auf basisch essigsaures Bleioxyd störend einwirken konnten, so wählte der Verf. für die Analyse das essigsaure Kupferoxyd, mit welchem sich befriedigende Resultate herausstellten.

Jede der auf obige Art von Fett und Harz befreite Ledersorte wurde so lange mit Wasser gekocht und colirt, bis der letzte Absud durch Kupferlösung weder Trübung noch Niederschlag bewirkte. Die verschiedenen Auszüge wurden hierauf mit Kupferlösung versetzt, der entstandene Niederschlag auf ein vorher durch Wärme, später über Schwefelsäure getrocknetes, dann gewogenes Filter gebracht, vollkommen ausgewaschen, das Filter mit dem Niederschlage auf dem Dampfapparate und über Schwefelsäure getrocknet, gewogen und der Niederschlag bestimmt.

Englisches Leder gab einen Niederschlag von	1,058
Sohlenleder von Archangel	0,204
Seehundsleder	0,383
Rindsleder	0,281
Oberleder	0,588
Mit Tannin gegerbtes Leder	2,378.

Jeder dieser Niederschläge wurde alsdann mit dem zugehörenden Filter im Platintiegel geglüht, in verdünnter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure durch kohlensaures Natron abgestumpft und Aetzkali- und Weinsteinlösung hinzugefügt. Während des Erwärmens wurde Fruchtzuckersyrup zugesetzt und das Erhitzen der Mischung so lange fortgesetzt, bis durch Desoxydation des Kupferoxyds die bekannte rothe Färbung eingetreten war, hierauf filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlage wurde in einen Kolben geworfen und Chlornatrium, Wasser und Salzsäure bis zur Lösung des

Niederschlages hinzugefügt; in der wasserhellen Flüssigkeit liess sich das Kupfer mittelst verdünnter Chamäleonlösung bestimmen.

Die Chamäleonlösung war auf Eisen titrirt worden. 14,6 CC. derselben entsprachen 0,28 Grm. Eisendraht oder 0,396 CuO.

Ledersorte:	Verbrauchte Menge CC. KO,Mn_2O_7-lösung.	Entsprechend CuO in Grm.	Entsprechend Gerbebestandtheil in Grm. für je 6,211 Grm. Leder.
Englisches Leder, 1,058 Grm.	17,8	0,475	0,583
Sohlenleder von Archangel, 0,204 Grm.	3,4	0,092	0,112
Seehundsleder, 0,383 Grm.	6,4	0,173	0,210
Rindsleder, 0,281 Grm.	4,7	0,120	0,161
Oberleder, 0,588 Grm.	9,9	0,296	0,292
Tanninleder, 2,378 Grm.	35,0	0,951	1,427

Wird thierische Haut, von Schleim und Fett befreit, noch feucht und im aufgequollenen Zustande mit concentrirter Tanninlösung zusammengebracht, so erhält man nach Verlauf von 2 Monaten ein Leder, das vollkommen mit Gerbsäure gesättigt ist. 8,912 Grm. Haut nehmen 6,948 Grm. Gerbsäure auf und liefern 15,66 Grm. Leder. Ein wässeriger Auszug aus 6,211 Grm. Tanninleder, gemischt mit Salmiak erforderte 163 CC. Brechweinsteinlösung, die aus 2,611 Grm. bei 100° C. getrocknetem Brechweinstein in 1 Liter Wasser gelöst, bereitet war, und von welcher 1 CC. 0,005 Grm. Gerbsäure anzeigte. Gefunden wurde demnach nur 0,815 Grm. Gerbsäure, obgleich in 6,211 Grm. Tanninleder 2,755 Grm. Gerbstoff enthalten waren.

Nach Erwägung der, aus der Gerbstoffermittelung des Leders, erhaltenen Resultate ist nur eine approximative Bestimmung in ähnlichen Fällen denkbar, für die das essigsaure Kupferoxyd nach des Verf. Meinung als das passendste Reagens sich eignet, indem die Erzeugnisse der Lohgerbereien beim Kochen mit Wasser, diesem ihren Gerbstoff stets verändert und nur zum Theil abtreten.

Erkennungsmittel für vollkommen und unvollkommen gegerbtes Leder. Um sich über den Werth eines Leders Aufschluss zu verschaffen, muss man nach Marquis *) 1) das Aussehen des Leders und 2) das Verhalten desselben zu kochendem Wasser wahrnehmen; das Wichtigste darüber ist in nachstehender Tabelle angeführt.

*) a. a. O. p. 396.

Vollkommen gegerbtes Leder.	Unvollkommen gegerbtes Leder.
Aussehen:	
1) Hat stets eine dunkle, gewöhnlich rothbraune Farbe.	Hat stets eine helle, gewöhnlich gelb bis gelbbraune Farbe.
2) Besitzt auf der Durchschnittsfläche ein gleichmässiges, wie die Epidermisfläche dunkel gefärbtes Aussehen, ohne dunkle Streifen entweder an den Seiten oder in der Mitte zu haben.	Besitzt auf der Durchschnittsfläche in der Regel ein ungleichmässiges Aussehen, ist gewöhnlich heller als die Epidermisfläche; entweder an den Seiten oder in der Mitte sind braune Streifen sichtbar.
3) Ist gleichmässig fest, ohne Risse oder Falten zu hinterlassen.	Ist lockerer und hinterlässt oft beim Biegen, namentlich auf schwarz gebeiztem Oberleder Falten, die leicht brüchig werden.
Verhalten zu kochendem Wasser:	
4) Wird ein dünn geschnittener Lederstreifen mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so schrumpft das Leder stark zusammen, wird undurchsichtig, kaffeebraun von Farbe und zwischen den Fingern nach dem Erkalten bröcklich.	Wird ein dünn geschnittener Lederstreifen mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so bläht es sich bedeutend auf, wird durchsichtig und zähe wie eine Speckhaut; nur die Stellen, die gegerbt sind, erscheinen undurchsichtig kaffeebraun. Zwischen den Fingern gerieben ist ein solches Leder weich und klebrig.
5) Der von dem Leder erhaltene Absud ist durchsichtig, rothbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen desselben bis zur Syrupsdicke beim Erkalten kein Gelatiniren.	Der vom Leder erhaltene Absud ist gewöhnlich schon während des Erkaltens trübe, gelb bis gelbbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke beim Erkalten starkes Gelatiniren.

Reaction auf Gelatine. Bringt man nach Carey Lea *) ein Stück Gelatine in eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilber-

*) The Americ. Journ. of Science and Arts, Vol. XXXI, p. 81.

oxyd, so färbt es sich allmählich intensiv roth und löst sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zu einer schön roth gefärbten Flüssigkeit auf, welche nach einigen Minuten langem Kochen noch dunkler wird. Fügt man chlorsaures Kali hinzu, so wird die Lösung schmutzig blassgelb. Wendet man an Stelle des Quecksilberoxydsalzes Quecksilberoxydulsalz an und kocht mit dessen Lösung die Gelatine, so erhält man keine rothe, sondern eine gelblich gefärbte Flüssigkeit. Die angegebene Reaction tritt nur bei ziemlich concentrirten Gelatinelösungen ein und erreicht bei einem Concentrationsgrad von 0,5 Proc. ihre Grenze. Wird zu dieser Lösung nun salpetersaures Quecksilberoxyd gesetzt, so erhält man nach 24stündigem Stehen des Flüssigkeitsgemisches eine schwache, aber noch deutliche rothe Färbung.

Metagelatine, welche der Verf. durch Aufquellen von Gelatine in einer kalten, gesättigten Oxalsäurelösung mit darauffolgendem Erwärmen bis zum Flüssigbleiben nach dem Erkalten und Entfernen der Oxalsäure durch Schütteln mit gefälltem kohlensauren Kalk darstellte, gab mit dem Quecksilberoxydsalz einen flockigen, weisslich gefärbten Niederschlag, der nachdem die Lösung einige Zeit der Ruhe überlassen war, sich intensiv roth färbte und ebenso die darüber stehende Flüssigkeit. Die rothe Farbe zeigte sich noch auffallender als mit gewöhnlicher Gelatine.

Prüfung der Papiere auf Holzstoff. Nach M. Behrend *) ist zur Prüfung des Papieres auf Holzstoff gewöhnliche Salpetersäure von 36° B. (1,333 spec. Gew.) dem von S. Schapringer **) vorgeschlagenen schwefelsauren Anilin vorzuziehen, indem die Färbung besser wahrnehmbar ist. Bei dem Befeuchten des mit Holzstoff versetzten Papieres mit einigen Tropfen Salpetersäure bemerkt man, dass die Holzfasern intensiv braun gefärbt werden; beim Erwärmen der benetzten Stellen stellt sich diese Veränderung noch früher und deutlicher ein.

Klärung der Zuckerlösung zum Zwecke der polarimetrischen Prüfung. Das Klären der Zuckerlösungen mit basischem Bleiacetat hat bekanntlich in vielen Fällen, so z. B. beim Rübensafte u. s. w. keine Schwierigkeiten, weil der hierbei entstehende Niederschlag grob-

---

*) Centralbl. f. Papierfabr. durch Deutsche Industriezeitung 1866, Nr. 28, p. 278.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 249.

flockig erscheint und leicht zu filtriren ist. Anders verhält es sich dagegen bei der Klärung der Lösungen vieler Rohzucker, namentlich den ersten Producten, sowie zuweilen auch bei centrifugirten zweiten Producten. Diese liefern mit Bleiessig, wenn auch in noch so geringer Menge versetzt, sehr häufig ein trübes, stark opalisirendes Filtrat. C. Scheibler *) fand diess namentlich bei den diesjährigen Zuckern auffallend häufig und suchte diesem Uebelstande abzuhelfen. Der Verf. fand das für solche Fälle empfohlene Mittel — Hinzufügung von ein paar Decigrammen kohlensauren Ammons zu der mit Bleiessig versetzten Zuckerlösung **) — bei Zuckern der diesjährigen Campagne eigenthümlicher Weise nie ausreichend, obwohl es derselbe im vorigen Jahre durchgängig mit dem besten Erfolge anwandte. Auch die von Ventzke empfohlenen Mittel, sowohl Alaunlösung, wie „Neutralisation der alkalisch zuckerigen Lösungen mittelst Essigsäure", führten zu keinem Resultate. Sehr brauchbar fand Scheibler aber einen kleinen Zusatz von Gerbsäurelösung, welche der betr. Zuckerlösung vor dem Fällen mit Bleiessig zugefügt wird und mit letzterem einen grossflockigen, leicht abfiltrirbaren Niederschlag erzeugt, so dass das Filtrat völlig klar erscheint und sich mit dem Polarisationsapparat vortrefflich untersuchen lässt. Da, wo täglich viele Untersuchungen auszuführen sind, ist es zweckmässig eine etwa 5 Proc. haltende Gerbsäurelösung vorräthig zu halten, die man gleich bei ihrer Darstellung mit etwas Alkohol versetzt, um sie vor Schimmel zu bewahren. Man gibt von dieser Lösung je nach der Qualität des vorliegenden Rohzuckers 10 bis 20 Tropfen hinzu und fällt dann mit Bleiessig.

Die Anwendung der Gerbsäure beeinflusst in keiner Weise die Drehungsgrösse der Polarisationsebene, was durch genaue synthetische Versuche mit reinem Zucker von F. Dehn bestätigt wurde.

Erkennung des verfälschten Krapps. Nach einer Mittheilung in der deutschen Industriezeitung (1865, Nr. 39, p. 311) empfehlen Pimont, Müller und Benuet in Rouen, nachdem sie verschiedene Versuche angestellt haben, um mit Sicherheit verfälschten Krapp zu erkennen, folgendes Verfahren. Von reinem Krapp werden 5 Grm. mit 65 Grm. destillirtem Wasser von 50° C. und 35 Grm. käuflichem

---

*) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein, Bd. 16, p. 32.

**) Vergl. diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 501.

Alkohol behandelt; die Flüssigkeit wird nach einer Viertelstunde filtrirt und mit derselben Streifen von Filtrirpapier getränkt, die man dann trocknen lässt. Ganz in derselben Art verfährt man gleichzeitig mit dem zu prüfenden Krapp und bepinselt die Papierstreifen darauf mit den weiter unten genannten Reagentien, um so Färbungen zu erhalten, die je nach dem Verfälschungsmittel verschieden sind. Die Erkennung der Verfälschung bezieht sich allerdings nur auf fremde Farbhölzer und Farbstoffe, aber die Zusätze, welche zur Erhöhung des Gewichtes gemacht sind, lassen sich auf gewöhnlichem Wege nachweisen. Zur Nachweisung der bis jetzt vorgekommenen Verfälschungen dienen folgende Salzlösungen: Essigs. Kupferoxyd, erhalten durch Mischen von 10 Grm. schwefelsaurem Kupferoxyd, 10 Grm. essigsaurem Bleioxyd und 100 Grm. Wasser; Chlorzinn, erhalten aus 20 Grm. Zinnchlorür, 5 Grm. Salzsäure (spec. Gew. ?), und 100 Grm. Wasser, ferner 10procentige Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul und kryst. Soda. Diese Flüssigkeiten werden mit einer Pinselvorrichtung, die man durch Zusammenbrechen von Filtrirpapier auf 1 Centim. Breite und Ueberziehen desselben mit feinem Leinen construirt, auf die gefärbten Papierstreifen aufgetragen; letztere werden dann, am besten gegen Luft geschützt, getrocknet. Zur Vergleichung bereitet man nun noch Normalscalen, indem man reinen Krapp mit je 10 Proc. der verschiedenen Verfälschungsmittel vermischt und diese Mischung wie angegeben behandelt.

Diese Verfahrungsweise hat Aehnlichkeit mit der Methode, welche J. Pernod *) vorgeschlagen hat und die so empfindlich sein soll, dass man noch $^1/_{1000}$ einer Mischung verschiedener Farbhölzer nachweisen kann. Es wäre wünschenswerth gewesen, wenn die Verf. letztere Methode, die sich durch ihre Einfachheit auszeichnet, kritisch geprüft und ferner ihrer Mittheilung auch die Beschreibung der Färbungen zugefügt hätten, welche die verschiedenen fremden Farbehölzer mit den angegebenen Reagentien hervorrufen.

Volumetrische Seifenprobe. Als eine für technische Zwecke genügend genaue Methode zur Werthbestimmung der Seife, empfiehlt Pons **) die Zersetzung einer weingeistigen Lösung derselben durch eine titrirte Chlorcalcium- oder Baryumnitratlösung, von der so lange hinzugefügt wird, bis eine bleibende Schaumbildung eintritt. — Die

*) Dingler's polyt. Journ. Bd. 150, p. 295.

**) Journ. de chimie méd. T. I. (Serie 5me), p. 291.

Chlorcalciumlösung wird auf eine Normalseife festgestellt; als solche bezeichnet Pons die Marseiller Seife, welche in 100 Thln. 6 Thle. Natron, 64 Thle. Fettsäuren und 30 Thle. Wasser enthält. 1 Grm. dieser Seife erfordert zur Zersetzung genau 0,1074 Grm. CaCl oder 0,2532 Grm. salpetersauren Baryt. Bereitet man daher durch Auflösen von 1,074 Grm. CaCl in Wasser und Verdünnen auf 1000 CC. eine Normalchlorcalciumlösung, so wird diese Flüssigkeit durch ein gleiches Volum der Normalseifenlösung, welche durch Auflösen von 10 Grm. der Normalseife, 100 CC. Alkohol von 85° und Zusatz von Wasser bis 1000 CC. dargestellt worden ist, neutralisirt werden. Durch den kleinsten Ueberschuss von Seifenlösung wird sich daher ein bleibender Schaum zeigen, genau so, wie bei der Härtebestimmung des Wassers nach Clarke's Methode. Liegt nun eine Seife zur Untersuchung vor, so löst man davon 10 Grm. in 100 CC. 85grädigem Weingeist, filtrirt von dem etwa bleibenden Rückstande ab, wascht diesen mit ein wenig Alkohol aus und verdünnt darauf das Filtrat durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 1000 CC. Von dieser Lösung lässt man jetzt aus einer noch in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette so lange zu 10 CC. der Chlorcalciumlösung, die mit 20 CC. Wasser versetzt worden ist, fliessen, bis ein bleibender Schaum eintritt. Man verwendet hierzu zweckmässig kleine Tincturflaschen von 60—80 CC. Capacität. Liest man nach Beendigung des Versuches die verbrauchten CC. Seifenlösung an der Bürette ab, so lässt sich durch eine einfache Proportion der Gehalt der untersuchten Seife ableiten; letzterer steht nämlich zu dem der Normalseife in demselben Verhältniss wie die Zahl 10 zu der Anzahl der verbrauchten CC. Seifenlösung.

Der Verf. hat nach dieser Methode verschiedene Sorten Seife, die vorher vierzig Stunden lang bei 110° getrocknet waren, untersucht und für sog. schwarze Seife 13,4 CC., für gewöhnliche weisse 8,6 CC., für Toiletteseife 9,5 CC., für Bittermandelseife 7,7 CC. und für gewöhnliche Marseiller Seife 9,7 CC. verbraucht. Bezogen auf die Normalseife mit der Zahl 100 stehen die genannten Seifen somit in dem Verhältniss: 75 : 116 : 105 : 130 : 103.

Klärung der Bodenschlämmungsflüssigkeiten. Zur Abscheidung des bei Bodenschlämmungen erhaltenen feinen Schlammes aus den trüben Flüssigkeiten zum Zwecke der Wägung oder weiterer Analyse, theilt A. Müller *) folgendes Verfahren mit:

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95, p. 52.

Man versetzt die Flüssigkeit in einer mit eingeschliffenem Deckel versehenen Glasbüchse mit so viel Seifenlösung (aus Lichtstearin, Ammoniak und verdünntem Weingeist bereitet), dass sie beim Schütteln stark schäumt, giesst darauf Essigsäure bis zum Eintritt einer deutlich sauren Reaction hinzu und schüttelt abermals tüchtig durch. Die sich abscheidende Fettsäure hüllt die feinen Schlammtheilchen in losen, leicht abfiltrirbaren Flocken ein und wird später durch Lösungsmittel oder Glühen entfernt.

Photometrie. Ueber die Construction der von Dumas und Regnault zur Prüfung der Helligkeit der Leuchtgasflammen benutzten photometrischen Apparate im Allgemeinen, sowie über eine von Deleuil construirte Wage mit automatischer Signalvorrichtung hat Felix Leblanc *) einen Bericht geliefert. Die Versuchsreihen sind unter der Leitung von Dumas und Regnault von Audouin und Bérard ausgeführt und diese, sowie die erhaltenen Resultate bereits vor einigen Jahren in den Annales de chimie et de physique, 3 Sér. T. 65, p. 423—495, veröffentlicht worden. Die Vorrichtungen, welche die Verf. gebrauchten, sowie die Resultate, welche sie erhalten, sind von Interesse und glauben wir daher unsere Leser auf die angeführten Arbeiten aufmerksam machen zu müssen.

Tangentenphotometer. F. Bothe **) hat ein Photometer construirt, bei dem wie bei Bunsen's Apparat die Vergleichung der beiden Lichtstärken durch Betrachtung eines theilweise transparenten Papierstreifens erfolgt, welcher auf beiden Seiten beleuchtet wird. Die Lichtquellen liegen jedoch nicht in einer graden Linie, sondern sie senden ihre Lichtstrahlen unter sich rechtwinkelig auf den Papierschirm, welcher von ihnen schräg bestrahlt wird. Diess neue Instrument, dessen detaillirte Beschreibung ich gleich mittheilen werde, soll in seiner Anwendung bequemer und rascher sein als das Bunsen'sche, da die Flammen nicht verschoben zu werden brauchen; ferner soll dasselbe weiter den Vorzug besitzen, die ungleiche Beschaffenheit der beiden Seiten des Lichtschirmes durch einfache Umdrehung ausgleichen und die so günstig wirkenden transparenten Moderationsschirme ohne Weiteres anbringen zu können, endlich sind auch die störenden Einflüsse der Nebenbeleuchtung ganz ausgeschlossen.

---

*) Bulletin de la société de l'encouragement 1865, p. 533; Dingler's polyt. Journ. Bd. 180, p. 122.

**) Deutsche illustr. Gewerbezeitung Jahrg. 31, p. 140.

Die Stärke der Beleuchtung ist bekanntlich, abgesehen von der Entfernung der Lichtquelle, dem Sinus des Einfallwinkels proportional, so dass also bei gleicher Stärke und Entfernung der zu vergleichenden Lichtquellen der Schirm den rechten Winkel der von diesen ausgesandten Strahlen halbiren muss, um von beiden Seiten gleich stark beleuchtet zu sein. Eine Drehung des Schirmes nach der einen oder der anderen Seite bringt dann zugleich eine Aenderung auf beiden Seiten hervor, ohne dass man die Entfernung einer Lichtquelle ändern muss. Bei Ungleichheit der Lichtstärken kann durch Drehung des Schirmes der Punkt herbeigeführt werden, wo beide Lichter gleiche Wirkung ausüben; aus der Beobachtung der Drehungsgrösse kann nun die Vergleichung der Lichtstärke deducirt werden.

Der Apparat besteht aus einem unten geschlossenen, innen geschwärzten Cylinder von ungefähr 10 Centim. innerer Weite, in welchen drei unter sich rechtwinklige, in einer Ebene normal zur Cylinderachse liegende Röhren münden. Zwei dieser Röhren, im rechten Winkel von einander laufend, sind mit konischen Ansätzen versehen und werden nach den beiden zu vergleichenden Lichtquellen gerichtet; die dritte dient als Beobachtungsrohr. In dem Cylinder befindet sich der drehbare Schirm, welcher in der Gleichgewichtslage den rechten Winkel der beiden auf einander normalen Lichtröhren halbirt; die an ihm ausserhalb angebrachte Alhidade zeigt dabei auf einer Kreistheilung 45°, während eine Drehung den Winkel grösser, resp. kleiner als 45° machen muss. Ist nun die Lichtstärke der einen Flamme grösser, so wird der Schirm von ihr ab-, der andere jedoch zugedreht, und die Tangente des abgelesenen Winkels gibt damit die Lichtstärke der einen, bezogen auf die der andern; denn es ist, wenn α und β die Winkel bezeichnen, unter denen das Licht der Lichtquellen von der betr. Intensität J und J′ auf den Schirm auffällt:

$$J \sin. \alpha = J' \sin. \beta \text{ oder da } \alpha + \beta = 90^\circ,$$

$$\text{so ist } J \sin. \alpha = J' \cos. \alpha; \text{ daher: } J' = J \operatorname{tg}. \alpha.$$

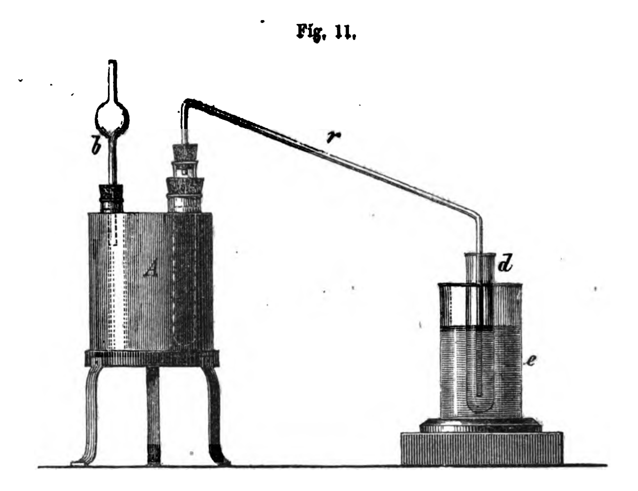
Prüfung des Petroleums. Da man aus dem spec. Gew. des Brennpetroleums, welches bei mittlerer Temperatur 0,80 bis 0,81 beträgt, dessen Güte nicht beurtheilen kann, sondern das Petroleum einer Destillation unterwerfen muss, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung seines Werthes zu erlangen, so gibt H. Hager*) die Einrichtung eines

*) Pharm. Centralh. Jahrg. VII, p. 233.

einfachen Destillationsapparates an, mit Hülfe dessen auch Ungeübtere diese Operation leicht ausführen können.

Eine geschlossene Büchse A (Fig. 11) aus Weissblech hat zwei Tubus, einen zum Einsetzen eines Reagenscylinders von 2,5 Centim. Durchmesser, den andern zum Einsetzen eines offenen Glasrohres, welches oberhalb zu einer Kugel erweitert ist. Der Probircylinder wird bis zu einer Marke mit 100 Thln. oder 10 CC. Brennpetroleum gefüllt und in das Blechgefäss so viel einer Lösung von 1 Thl. trocknem krystallisirtem Chlorcalcium in 6 Thln. Glycerin gegeben, dass jenes ein Drittel damit angefüllt ist. Nachdem der Probircylinder durch das gebogene Rohr r mit einem kleinen graduirten Cylinder d, welcher sich in kaltem Wasser befindet, verbunden ist, erhitzt man das Blech-

Fig. 11.



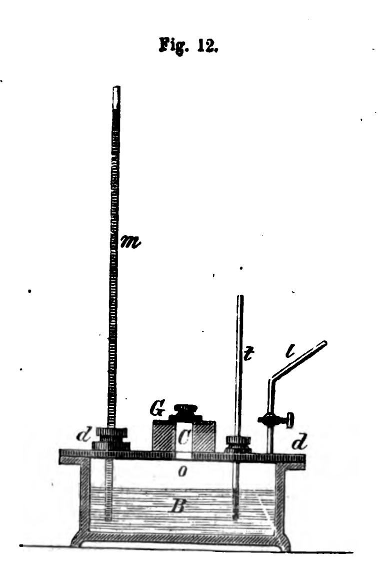
gefäss bis sich in dem Rohre b die weissen Glycerindämpfe zeigen. Bis zu diesem Punkte ist die Temperatur der Glycerinflüssigkeit bis etwa 125° C. gestiegen und es destilliren die Bestandtheile des Petroleums über, welche ihren Siedepunkt bis fast 120° haben. Bei einem guten Petroleum destillirt kaum ein Tropfen über. Die syrupdicke Lösung des Chlorcalciums in Glycerin kann in dem gut verstopften Blechgefäss aufbewahrt werden, es muss aber der inneren Bodenfläche des letzteren ein Stück Zinkblech aufgelöthet sein, damit die Löthstellen des Gefässes erhalten bleiben.

Die Prüfung des Brennpetroleums auf Verfälschung mit Destillaten aus Braunkohlen, Torf, Harz u. s. w. ergibt sich durch die auffallende Erwärmung beim Mischen mit einem gleichen Volum Schwefelsäure-

hydrat in einem trocknen, nicht zu engen Reagenscylinder. Die Erwärmung in Folge der Mischung der Säure mit gutem Brennpetroleum beträgt höchstens 5° über den Wärmegrad des letzteren, bei Gegenwart der vorhin genannten Destillate aber 20—50° und mehr. Im ersteren Falle ist sie kaum fühlbar. Hatte man im oben erwähnten Apparat aus dem Brennpetroleum ein Destillat gewonnen, so kann man dieses, sowie auch den im Cylinder des Blechgefässes gebliebenen Rückstand nach dem Erkalten bis zur mittleren Temperatur mit einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender und englischer Schwefelsäure prüfen *).

Zur Prüfung des Petroleums auf seinen Handelswerth haben Urbain und Salleron **) in Paris einen Apparat construirt, der auf dem für Petroleum durch directe Versuche bestätigten Princip beruht, dass die Entflammbarkeit von Flüssigkeiten, die entzündliche Dämpfe entwickeln, bei einer bestimmten Temperatur der Spannung der Dämpfe proportional ist, welche sie bei dieser Temperatur entwickeln. In Fig. 12 stellt B eine kleine Kupferbüchse dar, welche durch die gerändelte Scheibe dd hermetisch verschliessbar ist. Durch diese Scheibe geht das Thermometer t und die 30 bis 35 Cm. lange mit einer Millimeterscale versehene Manometerröhre m. In der Mitte der Scheibe befindet sich eine kreisförmige Oeffnung o, welche sowohl geschlossen werden, als auch in Communication mit der Büchse B und der in dem Gleitstück G befindlichen Kammer C gebracht werden kann, je nachdem man G auf der Scheibe etwas nach rechts oder links schiebt. Behufs der Reinigung lassen sich alle Theile leicht auseinander nehmen. Bei der Prüfung eines Petroleums verfährt man nun folgendermaassen:

Fig. 12.



*) Vergl. diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 514.

**) Les Mondes 1866, p. 127; Deutsche Industrieztg. Nr. 17, p. 164.

Der Behälter B wird mit 50 CC. Wasser beschickt und die Oeffnung o durch das Gleitstück G zunächst geschlossen. Darauf bringt man in die Kammer C einige Kubikcentimeter des Petroleums, schliesst diese Kammer luftdicht und taucht den ganzen Apparat in Wasser, um während des Versuches eine gleichmässige Temperatur zu erhalten. Ist die Temperatur constant geworden, so comprimirt man die Luft in B etwas, indem man in die mit einem kleinen Hahn versehene Röhre l bläst, bis die Flüssigkeit den Nullpunkt des Manometers einnimmt; G wird dann soweit verschoben, dass die Unterseite der Kammer C mit der Oeffnung o correspondirt, in welchem Falle dann das Oel in den Behälter B fliesst und die Kammer C durch ein dem Oel gleiches Volum Luft gefüllt wird. Durch das eingeflossene Petroleum wird der Druck in dem Behälter nicht verändert, jedoch geschieht diess durch die Tension seiner Dämpfe. Die Zunahme des Drucks kann nun durch die Manometerröhre m leicht bestimmt werden, indem man den Flüssigkeitsstand derselben, nachdem er stationär geworden ist, abliest und gleichzeitig auch die Temperatur an dem Thermometer t bestimmt.

Die Tension der Petroleumdämpfe, welche einer bestimmten Temperatur entsprechen, erhält man hiernach in Millimeter Wassersäule ausgedrückt und kann durch Vergleichung dieser Zahl mit der bekannten Spannung der Dämpfe eines Normalpetroleums bei gleicher Temperatur auf die Güte der untersuchten Qualität schliessen. Die Verf. haben zur Bestimmung der Dampfspannung zwischen den Temperaturen 0° und 36° C. ein Petroleum verwandt, welches durch Destillation von 2500 Liter Rohpetroleum gewonnen war, und welches sich frei zeigte von allen Producten, deren spec. Gewicht weniger als 0,735 und mehr als 0,820 beträgt.

Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.	Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.
1	34,5	10	51
2	36	11	53
3	37,5	12	55
4	39	13	57
5	41	14	59
6	43	15	61,5
7	45	16	64
8	47	17	67
9	49	18	70

Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.	Temperatur.	Dampfspannung in Millim. Wassersäule.
19	73	28	110
20	76	29	116
21	79	30	122
22	82,5	31	129
23	86	32	136
24	90	33	144
25	95	34	155
26	100	35	163
27	105	36	174.

Die Dampfspannung von 64 Mm. bei 16° C. kann hiernach als die äusserste angenommen werden, welche ein käufliches Petroleum zeigen darf.

Bestimmung der Oelmengen in verschiedenen Pflanzenstoffen. Um die Menge des fetten Oels in den Samen verschiedener Pflanzen zu bestimmen, bediente sich Ed. Münch *) eines von W. Reuling in Worms angegebenen Verfahrens, welches manche Vortheile bieten soll. In einer 36 Cm. langen und 18 Mm. weiten, unten zugeblasenen Glasröhre werden 5 Grm. der zu untersuchenden Substanz mit 25 Grm. Aether gelinde erwärmt, zugestopft und 6 bis 8 Stunden unter öfterem Schütteln macerirt. Den Stand des Aethers bezeichnet man durch eine Marke, so dass man denselben wieder ersetzen kann, im Falle sich etwas verflüchtigt haben sollte. Man schüttelt um, lässt klar absitzen und verdampft 10 Grm. der klar gewordenen Lösung des fetten Oeles in Aether, im Wasserbade. Das zurückbleibende Oel wird gewogen und daraus der Procentgehalt berechnet. Nach dieser Methode hat der Verf. den Oelgehalt von: Amygdalae dulces, — amarae, Sem. Papaveris alb., Sem. Cannabis, Nuces mochatae, Sem. Cacao, Sem. Sinapis, Sem. Ricini etc. etc. bestimmt, und ist zu Resultaten gelangt, welche von denen früherer Analytiker zum Theil wesentlich abweichen.

Prüfung ätherischer Oele auf eine Verfälschung mit Terpentinöl. Julius Maier **) wendet zu diesem Zweck den Polarisationsapparat

---

*) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, H. 1, p. 8.

**) The American Journal of Science and Arts. Vol. XXXIX. Second series Nr. 117, p. 273.

an und führt die Prüfung in ähnlicher Weise aus, wie H. Buignet, welcher vor einigen Jahren eine umfassende Arbeit über das Drehungsvermögen verschiedener Oele etc. geliefert hat *).

Der Verf. stellte sich zunächst reines Limonenöl dar und prüfte diess polarimetrisch unter Anwendung eines 200 Mm. langen Rohres. Die Drehung der Polarisationsebene betrug für den mittleren gelben Strahl + 137,296°. Das Terpentinöl hatte 0,865 spec. Gew. und bewirkte eine Drehung von — 73,135°. Eine Mischung aus gleichen Volumina dieser beiden Oele gab eine Drehung von + 30,65°, während nach der Berechnung, wie aus Folgendem ersichtlich, + 32,081° hätten erhalten werden müssen.

1/2	Vol.	Limonenöl	= + 68,648°
1/2	»	Terpentinöl	= — 36,567°
1	»	Mischung	= + 32,081°.

Eine Mischung aus 2 Vol. Limonenöl mit einem Vol. Terpentinöl drehte die Polarisationsebene um + 65,34°, während die Berechnung + 67,152° erfordert.

Mit reinem Wachholderöl, welches der Verf. ebenfalls wie die oben genannten Oele selbst dargestellt hatte, erhielt derselbe folgende Resultate: Spec. Gew. des Wachholderöls = 0,858, Drehung = — 5,970°. Ein Gemisch gleicher Volumina dieses Oels mit dem Terpentinöle lieferte eine Drehung von — 40,84°, während die Berechnung nur — 39,553° verlangt. Maier schliesst aus diesen Versuchen, dass eine Verfälschung der ätherischen Oele mit Terpentinöl sehr gut mittelst des optischen Saccharometers bestimmt werden könne; anders verhält es sich aber, wenn das zu untersuchende Oel mit mehreren optisch wirksamen Oelen verfälscht worden ist; in diesem Falle ist die Polarisationsprobe von keinem Werth. Um nun die Quantität einer Verfälschung mit Terpentinöl zu erkennen, bestimmt man am besten den Werth der Drehkraft [∞], indem man hierbei von einem 100 Mm. langen Rohre und einem spec. Gew. des Oels = 1 ausgeht. Durch Rechnung erhält man so z. B. aus den oben erwähnten Graden der Drehung:

für Terpentinöl	[∞]	= — 42,275°
» Limonenöl	[∞]	= + 80,573°
» Wachholderöl	[∞]	= — 3,479°.

Bezeichnet man nun mit a die Drehkraft für reines Oel, mit b

*) Diese Zeitschrift Jahrg. I, p. 231.

die für Terpentinöl, mit c die der Mischung, mit m die Quantität der Mischung und mit x die Quantität des in der Mischung enthaltenen Terpentinöls, so ergibt sich letztere aus der Gleichung $x = \frac{m\,(a - c)}{a + b}$ *).

Maier untersuchte z. B. eine Mischung von reinem Limonenöl mit Terpentinöl, welche + 18,7° Drehung zeigte. Reines Limonenöl lieferte + 80,573° und reines Terpentinöl — 42,275° **). Die Menge der Mischung betrug 20 CC.; es waren hierin also enthalten: $\frac{20\,(80{,}573 - 18{,}70)}{80{,}573 + 42{,}275} = 10$ CC. Terpentinöl oder 50 Volumprocente.

Erkennung von Aprikosenöl im Mandelöle. Unter dem Namen Aprikosenöl kommt aus dem Süden ein fettes Oel in den Handel, welches dem sog. Süssmandelöle gleicht, und, obgleich es billiger ist als dieses, die wesentlichsten Eigenschaften desselben zeigt. J. Nicklès ***) war bei einer Streitfrage über ein Mandelöl, welches die eine der Parteien für tadellos erklärt hatte, während die Gegenpartei es für verdächtig in Betreff seiner Reinheit hielt, veranlasst, das Oel einer Prüfung zu unterziehen und empfiehlt zur Nachweisung des Aprikosenöls im Mandelöle folgendes Verfahren:

10 Grm. des zu prüfenden Oeles werden mit einer geringen Menge (etwa 1,5 Grm.) Kalkhydrat geschüttelt, im Wasserbade erhitzt und durch einen Wasserbadtrichter (oder in einem Trockenschranke) noch warm abfiltrirt. Lässt man die Flüssigkeit nun z. B. durch kaltes Wasser abkühlen, so erscheint sie bei Anwesenheit von Aprikosenöl trübe und weiss, während sie bei Abwesenheit desselben klar bleibt. Nach diesem sehr einfachen Verfahren erkennt man nach dem Verf.

---

*) Diese Gleichung ergibt sich aus Folgendem: Die Quantität des in der Mischung enthaltenen reinen Oeles ist m — x und deren Rotationskraft = a (m — x). Die Rotationskraft für Terpentinöl wird durch — bx ausgedrückt und die der ganzen Mischung durch mc. Man hat also: $(m - x)\,a - bx = mc = ma - ax - bx$; $ma - mc = ax + bx$, woraus also $x = \frac{m\,(a - c)}{a + b}$.

**) In dem Beispiel, welches der Verf. ausführlicher durch Rechnung erläutert, findet sich der Werth b für Terpentinöl durch einen Druckfehler zu 40,275° angegeben, während er 42,275° betragen muss. Buignet bestimmte diesen für die empfindliche Farbe bei 12° C. zu — 43,50°.

***) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, T. 36, p. 88; Journ. de pharm. et de chim. T. III. Sér. 4me, p. 332

noch einen Zusatz von 1 Proc. Aprikosenöl. Ebenso leicht lässt sich dieses auch aus seinem Verhalten zu Kupfer entdecken. Bringt man einen Tropfen von beiden Oelen auf ein Messingblech, so erscheinen diese beide nach einigen Stunden grün gefärbt; war aber das zu prüfende Oel vorher in der geeigneten Weise mit Kalkhydrat behandelt, so zeigt sich der Oeltropfen nur bei Anwesenheit von Aprikosenöl innerhalb 18 bis 24 Stunden grün gefärbt, während reines Mandelöl auf dem Messingblech unverändert bleibt.

Baumwollsamenöl in Olivenöl nachzuweisen soll nach R. Reynolds *) auf die Art gelingen, dass man letzteres mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, wodurch reines Olivenöl zu einer harten, zerreiblichen Masse wird, während ein Gemisch beider Oele eine mehr oder weniger teigige Substanz liefert.

Zur Erkennung einer Verfälschung ätherischer Oele mit Alkohol empfiehlt Puscher **) das Fuchsin. Da letzteres in Alkohol mit carminrother Farbe sehr leicht löslich, in ätherischen Oelen aber unlöslich ist, so soll schon die Beimischung von 1 Proc. Alkohol nachweisbar sein.

Erkennung des Paraffins im Wachse. Liès-Bodart ***) empfiehlt zu dem Ende 5 Grm. des zu prüfenden Wachses in 50 CC. Amylalkohol unter Erhitzung auf 100° C. im Wasserbade aufzulösen, dann 100 CC. rauchende Schwefelsäure, mit ihrem halben Volumen Wasser versetzt, auf 100° C. zu erhitzen und der alkoholischen Lösung hinzuzufügen. Mit dem Erhitzen fährt man jetzt noch so lange fort bis sich keine Blasen mehr bilden und lässt dann erkalten. Man hat nun einen Kuchen, der bei Anwesenheit von Paraffin ausser diesem noch Melisin (Melylalkohol), sowie cerotinsaures und palmitinsaures Amyloxyd enthält. Der Kuchen wird darauf im Wasserbade mit 50 CC. engl. Schwefelsäure und 25 CC. Nordhäuser Vitriolöl bei 100° C. einige Zeit erhitzt. Die Zersetzung, welche ruhig verläuft, ist in etwa zwei Stunden beendigt; indessen behandelt man im Allgemeinen den Kuchen so lange bis sich durchaus, auch bei dem Umrühren mit einem Glasstabe, keine Blasen mehr entwickeln, denn es soll ausser dem Paraffin Alles ver-

*) Deutsche Industriezeitung 1866, Nr. 32, p. 318.

**) Ebendaselbst 1866, p. 68.

***) Compt. rend. T. 62, p. 749; Journ. de chim. méd. T. II. Sér. 5me, p. 297.

kohlt werden. Der schwarze Kuchen wird nach dem Erkalten ausgepresst und bei 100° C. in 50 CC. Amylalkohol aufgelöst. Den hierbei bleibenden Rückstand bringt man auf ein Filter, (welches in einem durch heisses Wasser erwärmten Trichter liegt), giesst 50 CC. Amylalkohol hinzu und wascht dann noch mit der gleichen Menge dieser Flüssigkeit aus. Das Filtrat (150 CC.) wird nun auf 100° C. erhitzt, und durch Zusatz von 70 CC. englischer Schwefelsäure der vorhandene Amylalkohol in Sulfamylsäure übergeführt. In dieser Säure ist, wie der Verfasser bemerkt, nach einer Angabe von Roard das Paraffin unlöslich. Das bei dem Erkalten sich abscheidende unreine Paraffin kann dann nach dem Roard'schen Verfahren (?) weiter gereinigt werden. Ist die Verkohlung des Wachses gut ausgeführt worden, so kann man, nachdem das ausgeschiedene Paraffin zweimal gereinigt worden ist, aus dem Gewichte des zuletzt erhaltenen Kuchens die Menge des im Wachse vorhanden gewesenen Paraffins berechnen.

Der Verfasser bemerkt noch, dass bei diesem Verfahren das Paraffin nicht angegriffen werde, während diess bei der Methode von Landolt *), wobei nur rauchende Schwefelsäure Anwendung findet, in merklichem Grade stattfinde.

Prüfung der Benzoësäure des Handels auf Zimmtsäure. Durch Kolbe's und Lautemann's Auffindung der Zimmtsäure in mehreren Sorten Benzoë veranlasst, prüfte Arthur Böttcher **) eine auf nassem Wege dargestellte Benzoësäure in der Art auf Zimmtsäure, dass er die wässerige Lösung der Benzoësäure mit einer solchen von übermangansaurem Kali vermischte; es trat hierbei sofort der charakteristische Bittermandelölgeruch auf. Statt des übermangansauren Kalis kann man sich auch eines anderen Oxydationsmittels, z. B. der Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure (oder auch wohl der verdünnten Salpetersäure oder des Bleihyperoxydes, bei dessen Anwendung man die fragliche Säure mit Wasser zu kochen hätte, B.) bedienen.

Prüfung des Chloroforms auf Alkohol- und Aether-Gehalt. Ein einfaches Mittel, um Chloroform auf eine Beimischung von Alkohol

*) Diese Zeitschr. Bd. I, p. 116.

**) Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. IV, H. 9, p. 357.

zu prüfen, besteht nach F. J. Otto *), darin, dass man zu dem fraglichen Chloroform ein Stück Chlorcalcium gibt, um das Wasser zu entfernen und dann Jod hinzusetzt. War das Chloroform frei von Alkohol, so erscheint es roth gefärbt, andernfalls aber braun.

Bei Anstellung dieser Reaction fand ich, dass dieselbe ebenso elegant wie sicher ist, und dass man in mit Alkohol versetztem durch Jod orangeroth bis braun gefärbtem Chloroform, die schöne durch Jod rothviolett erscheinende Farbe des reinen Chloroforms hervorrufen kann, wenn man die Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Natronlauge zuerst entfärbt und dann mit verdünnter Schwefelsäure schwach ansäuert und schüttelt. Die bräunlichrothe Farbe wird ebenso rasch auch wieder in die rothviolette übergeführt, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurer Magnesia oder überhaupt die Lösung eines schwefelsauren Salzes hinzugibt und umschüttelt. Andere Salze, wie z. B. phosphorsaures Natron, oxalsaures Ammoniak u. s. w. stellen die rothviolette Farbe nicht wieder her.

Um Chloroform auf geringe Mengen von Alkohol zu prüfen, empfehle ich folgendes Verfahren. Man gibt 2—3 CC. des zu prüfenden Chloroforms in ein Probierglas und lässt dann ein kleines, etwa liniengrosses Kryställchen von Fuchsin einfallen und schüttelt etwas um. Das Kryställchen schwimmt auf der Oberfläche des Chloroforms umher und erscheint bei auffallendem Lichte an einzelnen Kanten und Flächen schön blau. Ist das Chloroform nun im Geringsten alkoholhaltig, so erscheint die Flüssigkeit, je nach der Menge des vorhandenen Alkohols tief rosaroth bis carminroth gefärbt, ist das Chloroform aber chemisch rein, so erscheint es durch Fuchsin nur ganz blass roth, etwa wie eine mässig concentrirte Auflösung von Manganchlorür.

Gibt man zu solchem blass roth gefärbten Chloroform, (in dem das Fuchsinkryställchen noch schwimmt), einen Tropfen Alkohol und schüttelt, so hängen sich intensiv roth gefärbte Tröpfchen an die Wandungen des Glases an, und lösen sich erst bei einem grösseren Zusatze von Alkohol zu einer carminroth gefärbten Flüssigkeit. Aether bringt diese Erscheinungen nicht hervor, es entsteht keine carminrothe Färbung, sondern nur eine blass rosenrothe. Da Aether ebenso gut wie Alkohol die von Otto angegebene Reaction zeigt, die von mir empfohlene aber nur mit Alkohol eintritt, so kann, wenn man beide

---

*) Dessen ausführl. Lehrb. d. Chemie Bd. II. Abth. I, 4. Aufl., pag. 770, Anmerkung.

combinirt, sowohl Aether wie Alkohol im Chloroform auf höchst einfache Weise nachgewiesen werden. Bemerken will ich schliesslich noch, dass Holzgeist sich bei beiden Reactionen dem Alkohol gleich verhält. Will man daher, nachdem das Chloroform durch Jodzusatz braunroth erscheint oder sich nach Fuchsinzusatz die angegebenen Erscheinungen einstellen, wissen, ob das Chloroform Aethylalkohol oder Methylalkohol enthält, so muss man zur Feststellung andere Wege einschlagen. In diesem Falle dürfte es zweckmässig sein, das Chloroform mit concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure zu destilliren und das Destillat auf Essigsäure zu prüfen, nachdem daraus die Ameisensäure vorher durch Erhitzen mit einem Ueberschusse von Silberoxyd entfernt worden ist. — Bn.

Bestimmung des Amygdalins in den bitteren Mandeln. Zur Bestimmung des Amygdalingehaltes der bitteren Mandeln hat Rieckher*) eine Reihe von Versuchen angestellt. Nachdem der Verfasser durch Behandlung der vorher durch Extraction mit Aether vom fetten Oel befreiten bittern Mandeln mit siedendem absolutem Alkohol keine befriedigenden Resultate erhielt, wandte sich derselbe einer Methode zu, welche auf die Einwirkung ätzender Alkalien auf Amygdalin, wobei Ammoniak entwickelt wird, basirt ist. Zunächst wurde reines krystallisirtes Amygdalin der Prüfung unterzogen, um festzustellen, ob durch die Bestimmung des durch Kochen mit Kalilauge aus Amygdalin gebildeten Ammoniaks jenes hieraus rückwärts berechnet werden könne. Nach vier angestellten Versuchen, wobei das erhaltene Ammoniak, sowohl in Form von Platinsalmiak gewogen, als auch aus dem durch Glühen desselben erhaltenen Platin die Menge des Ammoniaks berechnet wurde, ergab es sich, dass der gesammte Stickstoff des Amygdalins auf angegebene Weise als Ammoniak ausgetrieben wird, und somit eine quantitative Bestimmung des Amygdalins möglich ist. Der Verfasser versuchte nun Bittermandelkleie direct mit Kalilauge zu behandeln, erhielt aber hierbei ein ganz ungünstiges Resultat. Der Rückstand vom fetten Oele verursachte beim Kochen ein solches Schäumen, dass eine vollständige Zersetzung ohne Uebersteigen der Masse, selbst in einer sechsmal grösseren Retorte nicht erzielt werden konnte. Kali wie Natron, stärkere wie schwächere Laugen zeigten keinen Unterschied, wesshalb dieser Weg verlassen

*) Neues Jahrb. für Pharm. B. 24, pag. 65—82.

wurde. Als der Verfasser Kalkhydrat an Stelle der Kalilauge in Anwendung brachte, erhielt er bei mehreren Versuchen immer ein Platindoppelsalz, welches kein reiner Platinsalmiak war, sondern von einer stickstoffhaltigen Base herrühren musste, deren Atomgewicht grösser ist, als das des Ammoniaks. Um die Natur dieses fremden Körpers näher kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge süsser Mandelkleie mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, das Destillationsproduct in Salzsäure aufgefangen und im Wasserbad vollständig eingetrocknet. Der Salzrückstand wurde nach scharfem Trocknen mit Alkohol von 97 Proc. behandelt. Im Rückstande blieb hierbei Salmiak und die Lösung gab mit Platinchlorid einen hellgelben, scheinbar nur wenig krystallinischen Niederschlag.

1,505 Grm. der bei 100° C. getrockneten Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0,663 Grm. Platin = 44,053 Proc. Platin. Reiner Platinsalmiak hinterlässt beim Glühen 44,307 Platin; der Verfasser schliesst hieraus, dass die Lösung einen Körper von höherem Atomgewichte als das Ammoniak enthielt.

Während das Amygdalin durch Behandlung mit Alkalien und alkalischen Erden seinen Gehalt an Stickstoff in Form von Ammoniak abgibt, letzteres durch Salzsäure vollständig absorbirt und durch Platinchlorid bestimmt werden kann, scheint das Emulsin, welches in süssen wie in bitteren Mandeln enthalten ist, ebenfalls eine Veränderung durch dieselben Agentien zu erleiden. Ob eine stickstoffhaltige Base und Ammoniak oder eine leicht zersetzbare organische Base und Ammoniak sich bilden, soll weiteren Versuchen des Verfassers vorbehalten bleiben.

Da es sich aus den Untersuchungen von Liebig und Wöhler über das Amygdalin unter Anderem ergeben hat, dass beim Kochen desselben mit Barytwasser Amygdalinsäure und Ammoniak gebildet werden:

$$\underset{\text{(Amygdalin)}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + H_2O - NH_3 = \underset{\text{(Amygdalinsäure)}}{C_{20}H_{26}O_{12}},$$

so versuchte der Verfasser durch Bestimmung des Barytmoxydes in dem aus Amygdalin erhaltenen amygdalinsauren Baryt dasselbe zu berechnen und so indirect zu bestimmen. Es wurde hierbei der nach dem Kochen von Barytwasser und Amygdalin erhaltene Rückstand mit heissem Wasser verdünnt, und durch einen Strom von Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt; darauf nach dem Filtriren die neutral reagirende Flüssigkeit durch Schwefelsäure zersetzt, der ausgewaschene

und geglühte schwefelsaure Baryt mit etwas Salzsäure und heissem Wasser behandelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Bestimmungen des amygdalinsauren Baryts als schwefelsauren Baryt sind im Allgemeinen viel zu hoch ausgefallen und glaubt der Verfasser den Fehler in der Manipulation suchen zu müssen. Leitet man nämlich in eine stark alkalische Barythydratlösung nach geeigneter Verdünnung mit Wasser Kohlensäure ein, so erhält man nach einiger Zeit eine neutral reagirende Flüssigkeit. Dieselbe enthält nicht unbeträchtliche Mengen von Baryt in Form von Bicarbonat gelöst, woher der bedeutende Ueberschuss an schwefelsaurem Baryt sich erklärt, wenn die Lösung durch Schwefelsäure gefällt wird. Es wurde versucht, die mit Kohlensäure behandelte Barytlösung im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen, den amygdalinsauren Baryt in Wasser zu lösen und das Filtrat durch Schwefelsäure zu fällen. Auch in Bezug auf die Behandlung der Mandelkleie wurde bei Gegenwart anderer stickstoffhaltiger Körper ausser dem Amygdalin die unmittelbare Einwirkung des Barythydrates vermieden und einige Versuche angestellt, die Mandelkleie mit heissem absolutem Alkohol zu behandeln, um so zu dem gewünschten Resultate zu gelangen.

Obwohl die verschiedenen Versuche zum Theil übereinstimmten, so wandte sich der Verfasser noch einem anderen Verfahren zu, wonach aus der Bittermandelkleie durch Eintragen in kochendes Wasser in Folge der Gerinnung des Emulsins eine wässerige Lösung des Amygdalins erhalten werden kann. Trägt man feingepulverte Bittermandelkleie in kochendes Wasser ein und lässt einige Minuten kochen, so resultirt eine Flüssigkeit, die sich leicht coliren, nicht aber filtriren lässt. Zusatz von Alkohol hebt die milchige Beschaffenheit der Flüssigkeit nicht auf, Essigsäure erzeugt einen nicht bedeutenden, jedoch voluminösen Niederschlag, der sich in der Ruhe absetzt. Es restirt eine molkenartige Flüssigkeit, welche sich filtriren lässt; der auf dem Filter bleibende Rückstand lässt sich mit Wasser auswaschen.

Behandelt man die feingepulverte Kleie zur Entfernung des fetten Oeles mit Erdöläther und trägt die getrocknete Masse in kochendes Wasser, so erhält man durch Coliren eine milchige Flüssigkeit, die sich weder filtriren lässt, noch auf Zusatz von Essigsäure sich hell absetzt.

Da mit der wässrigen filtrirten Auflösung des Amygdalins die früher erwähnte Behandlung mit Barythydrat erfolgen sollte, so wurde zur Fällung statt Essigsäure Schwefelsäure (20 Tropfen der verdünnten Säure) angewandt, um so allen Baryt wieder zu entfernen.

Von den verschiedenen Versuchen führe ich als Beispiel folgenden an:

25 Unzen bittere Mandeln gaben beim Auspressen 9³/₄ Unzen fettes Oel; der rückständige Kuchen wog 14³/₄ Unzen. 32,5 Grm. dieser Bittermandelkleie gaben mit Barythydrat behandelt und durch Platinchlorid gefällt 1,33 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 2,726 Grm. Amygdalin. Der Verfasser bemerkt, dass der Erforschung noch übrig bleibt, ob wirklich die Bestimmung des amygdalinsauren Baryts in Form von schwefelsaurem nicht Zahlen gibt, welche der aus dem Platinsalmiak berechneten Menge Amygdalin hinlänglich nahe kommen. Bei den Versuchen des Verfassers wurden aus den Barytbestimmungen Amygdalinmengen gefunden, welche bald zu viel, bald zu wenig, ja oft kaum die Hälfte der aus dem Platinsalmiak berechneten Quantität ergaben. Der Verf. gedenkt die Versuche über die Amygdalinbestimmung weiter fortzusetzen.

Untersuchung der Chinarinden auf Alkaloïde. Im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift Seite 259 habe ich auf die Versuche von Deane und Brady bezüglich der Prüfung der verschiedenen Opiumarten und deren Präparate durch das Mikroscop aufmerksam gemacht, und verweise nun was die Untersuchung der Chinarinden durch dieses Instrument anbelangt auf die Versuche J. E. Howard's.*) Nach dem Verfasser finden sich Alkaloïdkrystalle in der rothen Rinde und erläutert derselbe seine Besprechungen durch verschiedene Abbildungen.

Ueber die verschiedenen Methoden der Bestimmung des Morphins im Opium hat C. Schacht**) eine Zusammenstellung geliefert und auch einzelne Methoden näher geprüft. Unter der grossen Anzahl der für die Bestimmung des Morphins im Opium vorgeschlagenen und empfohlenen Methoden hebt der Verfasser folgende hervor:

Die Methoden von Couërbe, Dublanc, Duflos, Thiboumery, Mohr, Merck (Liebig's Handb. der Chemie, Abth. II, S. 1189), A. Guillermond (Pharmac. Centralbl. 1849, S. 720), Gregory (Preuss. Pharmacopoe, Ed. VI), Reveil (Journ. de Pharm. et de Chim. B. 38. S. 101), Guibourt (ebendaselbst, B. 41, S. 5, 97 und 177, diese Zeitschrift B. 1, S. 381), H. Hager (Pharm. Centralh. Jahrg. V, No. 24, 27, 33, diese Zeitschrift B. 4, S. 204),

---

*) Neues Jahrb. f. Pharm. B. 24, pag. 82.

**) Archiv d. Pharm. Bd. 125, p. 50—72.

J. Schacht (Archiv d. Pharm. B. 164, S. 118, d. Zeitschr. B. 2, S. 229), Kieffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 103, S. 271). Da die Mittheilungen des Verfassers hier nicht im Auszug wiedergegeben werden können, so soll nur kurz angeführt sein, dass Schacht auf Grund seiner Erfahrungen vorschlägt bei der Untersuchung des Smyrnaer Opiums entweder die Methode J. Schacht's oder Hager's anzuwenden, bei der des Constantinopolitanischen die modificirt Schacht'sche oder Hager'sche und endlich bei der Untersuchung des persischen Opiums nur die Methode von Schacht. Bezüglich der Kieffer'schen Methode ist der Verfasser zu keinen befriedigenden Resultaten gelangt.

Bestimmung des Strychnins und Brucins in den dieselben führenden Droguen und Präparaten. Vergl. den Bericht: „Chemische Analyse organischer Körper," S. 221.

Bestimmung des Santonins in den Santonintabletten. Nach Rieckher*) lässt sich hierzu mit Vortheil das Chloroform verwenden, welches das Santonin vollständig löst, auf Zucker aber nicht lösend einwirkt. Die Extraction vollbringt man auf folgende Weise. In eine etwa 2 Fuss lange, 60 CC. fassende und vollkommen trockene Glasröhre schiebt man einen Baumwollenpfropf, schüttet darauf eine abgewogene Menge des getrockneten Tablettenpulvers und setzt dann auf das fest aufliegende Pulver wieder einen Baumwollenpfropf. Die so vorbereitete Röhre wird durch einen durchbohrten Kork in einem vorher bei 100° ausgetrockneten und gewogenen Kölbchen befestigt, und nun Chloroform aufgegossen. Für 1 bis 2 Tabletten gebraucht man etwa eine Unze Chloroform. Nachdem alle Flüssigkeit abgelaufen, giesst man 10—12 Tropfen Chloroform auf, nimmt das Glas mit dem abgelaufenen Chloroform weg, fängt die nun herabrinnenden Tropfen in einem Uhrglase auf und lässt in gelinder Wärme verdampfen; bleibt kein Rückstand, so war die Masse vollständig von Santonin befreit. Aus dem die Chloroformlösung enthaltenden Kölbchen wird dann unter Anwendung eines Kühlapparates das Chloroform abdestillirt, und das Kölbchen mit dem Rückstande nach dem Trocknen gewogen.

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, p. 265.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche. Ulex*) hat in Folge des plötzlichen Todes mehrerer Raubthiere im zoologischen Garten zu Hamburg umfassende Untersuchungen über das normale Vorkommen von Kupfer im Pflanzen- und Thierreich nach der folgenden Methode angestellt: Vom Muskelfleisch oder anderen weichen Theilen der Wirbelthiere wurden 50—100 Grm., von getrockneten wirbellosen Thieren 1—15 Grm. genommen. Die grob zerkleinerten Theile wurden in einer Platinschale über einem Bunsen'schen Gasbrenner verkohlt. Die Verbrennung der Kohle zu Asche ist schwierig und zeitraubend, aber unerlässlich, wenn man das Kupfer mit Sicherheit auffinden will. So lange nämlich noch unverbrannte Kohle vorhanden ist, schliesst diese nicht nur das vorhandene Kupfer, sondern selbst das Eisen ein, so dass diese Metalle sich der Einwirkung der Salzsäure z. B. grösstentheils entziehen. Man kann jedoch das Verbrennen der Kohle durch Ausziehen derselben mit kochendem Wasser befördern und da dieser Auszug nach Ulex kein Kupfer enthält, so braucht man ihn nicht weiter zu berücksichtigen. Das Filter mit der Kohle wird getrocknet, letztere vom Filter getrennt und völlig eingeäschert. In der Asche findet sich das Kupfer als Oxyd, man befeuchtet sie mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde, setzt etwas Wasser hinzu, filtrirt und wäscht aus. Die vollkommen wasserhelle Flüssigkeit wird darauf mit 20—30 CC. Schwefelwasserstoffwasser versetzt; wird sie jetzt auch nur gelblich oder bräunlich, so kann man sicher sein, Kupfer vor sich zu haben, oft aber wird sie schwarzbraun und selbst braunschwarz. Man lässt die Mischung an einem warmen Orte einige Stunden stehen, worauf ein brauner oder schwarzer Absatz sich bildet, den man abfiltrirt und auswäscht. Das sehr kleine Filterchen wird mit dem Niederschlag getrocknet und verbrannt, die Asche mit einem Tropfen Salzsäure erwärmt, gibt jetzt mit Ammon versetzt eine blaue Lösung. Ueberzeugender jedoch ist es, die Asche des Filters mit etwas Soda zu vermengen und auf Kohle mittelst der in-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95. p. 367.

neren Löthrohrflamme zu reduciren, die geglühte Masse mit den umgebenden Kohlentheilchen in einem Achatmörser mit Wasser zu verreiben und die Kohlentheilchen abzuschlämmen, worauf rothe Kupferflitterchen zurückbleiben. Nur selten erhält man statt der rothen, metallglänzende graue oder gelblich-grüne Flitterchen, in diesem Falle wurde mit dem Kupfer Blei gefällt und reducirt, wodurch die rothe Farbe des Kupfers verdeckt wird. — Aus einem Eigelb, aus 2—3 Grm. Badeschwamm wird man nach obigem Verfahren Kupferflitterchen erhalten. — Zur quantitativen Bestimmung wurde bei den sehr geringen Mengen von Kupfer die colorimetrische Methode benutzt, wobei eine ammoniakalische Lösung von 0,01 Grm. Kupfer in 100 CC. als Vergleichsflüssigkeit diente. Hiernach fand sich in 1 Grm. Asche 0,0001 bis 0,02 Grm. Kupfer. Ulex fand nun nach der beschriebenen Methode das Kupfer in 300 CC. Urin eines gesunden Menschen; in 90 Grm. frischen Fäces eines Menschen; in 50 Grm. Rippenfleisch einer am Schlage gestorbenen Frau; in allen Fällen neben Blei. Im Magen und den Gedärmen vom Luchs, Nasenbären, Schakal etc.; im Muskelfleisch vom Pferd und Rind, im Liebig'schen Fleischextract und im ausgekochten Rindfleisch. Ferner wurden Vögel, Amphibien, Fische, Crustaceen, Insecten, Arachniden, Annulaten, Mollusken, Echinodermata, Entozoen und Zoophyten untersucht und überall Kupfer gefunden.

Ulex fand das Kupfer ferner in der Asche von 10 Grm. schwedischem Filtrirpapier mit dem Wasserzeichen J. Whatman und ebenso in der Holzkohle.

Zu interessanten Resultaten gelangte H. Lossen *) bei der Wiederholung der Ulex'schen Versuche. 125 Grm. Ochsenfleisch wurden in einer Platinschale auf einem Gestelle von Messing über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner vollständig eingeäschert; die Asche mit 2 Tropfen Salzsäure befeuchtet, erwärmt, mit Wasser übergossen, filtrirt und das Filtrat auf die von Ulex angegebene Weise mit günstigem Resultat auf Kupfer geprüft. Bei einem zweiten Versuch wurden die 125 Grm. Ochsenfleisch ebenso behandelt, nur mit dem Unterschied, dass sich Lossen statt eines messingenen Bunsen'schen Brenners, eines gläsernen und statt eines Gestelles von Messing, eines eisernen bediente. Die empfindlichsten Reagentien zeigten in einer so dargestellten Asche kein Kupfer an. Hiernach muss man also an-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96, p. 460; Bd. 97, p. 512.

nehmen, dass bei dem ersten Versuch durch die Flamme des gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners und durch Anwendung eines Gestelles von Messing, Kupfer in die Asche gekommen ist. Da Ulex sich nun ebenfalls eines gewöhnlichen Bunsen'schen Brenners zur Darstellung bediente, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das von ihm überall gefundene Kupfer auf ähnliche Weise in die Asche gelangt ist. Lossen machte ferner Versuche mit Eigelb und fand auch hier Kupfer, sobald Apparate von Messing benutzt wurden, dagegen wurde das Kupfer vergeblich gesucht, sobald die in Gebrauch kommenden Gegenstände von Glas waren. Um das Resultat noch deutlicher in's Auge springen zu lassen, wurde reine Soda mittelst eines Messinglöthrohrs und Messingbrenners anhaltend auf Kohle in der inneren Flamme geglüht und beim nachherigen Zerreiben und Schlämmen der geschmolzenen Masse in der That die von Ulex beschriebenen Kupferflimmer deutlich wahrgenommen. Negativ fiel auch hier das Resultat bei Anwendung eines gläsernen Löthrohrs und gläsernen Brenners aus. Aus diesen Versuchen geht demnach deutlich hervor, dass bei der Untersuchung organischer Stoffe auf Kupfer kupferne oder Kupfer enthaltende Apparate nothwendig vermieden werden müssen, und dass ferner die von Ulex angenommene weite Verbreitung des Kupfers in allen Naturreichen noch nicht über jedem Zweifel dasteht.

Protagon im Blute. L. Hermann *) hat das Protagon auch im Blute nachgewiesen. Zu diesem Zweck wird defibrinirtes Blut oder auch zerkleinerter Blutkuchen mit so viel Aether übergossen, dass nach kräftigem Durchschütteln sich an der Oberfläche eine Aetherschicht absetzt. Unter häufigem Umschütteln lässt man darauf das Gefäss 24 Stunden in einem grossen mit erwärmtem Wasser gefüllten Behälter stehen und wiederholt darauf dieselbe Behandlung mit neuen Aethermengen. Nach dem langsamen Verdunsten des Aethers blieb ein bedeutender, ganz krystallinischer Rückstand, den Hermann mit Wasser zum Aufquellen brachte und nach dem Abgiessen des Wassers, durch Behandlung mit kaltem Aether vom Cholesterin befreite. Der so erhaltene Rückstand zeigte alle Eigenschaften des reinen Pratagons, welches überwiegend, wenn nicht ausschliesslich in den rothen Blutkörperchen enthalten zu sein scheint. Es ist nach Hermann wahrscheinlich, dass aus dem Protagon Cholalsäure entsteht.

*) Du Bois-Reichert's Archiv 1866. 36; Zeitschr. f. Chem. 9. 250.

Verhalten der Blutkörperchen zu Cyanin. Schönbein *) hat schon früher angegeben, dass Wasserstoffhyperoxyd ohne Wirkung auf Cyanin ist. Setzt man aber zu HO_2haltigem, durch eine alkoholische Cyaninlösung gebläutem Wasser, wenig einer Lösung von eingetrockneten, defibrinirtem Blut, so entbläut sich die Lösung bald, ohne dass die blaue Färbung der Flüssigkeit wieder hergestellt werden kann. Frisches, defibrinirtes Blut wirkt zwar auch entbläuend, aber viel langsamer als die Lösung des eingetrockneten.

Anwendung einer Lösung von Wismuthoxyd zur Erkennung des Zuckers im Urin. Zur Prüfung des Harns auf Zucker schlagen Francqui und Van de Vyvere **) eine alkalische Lösung von Wismuthoxyd vor, wodurch die Probe sicherer und augenfälliger werden soll. Zur Darstellung der Probeflüssigkeit fällt man eine salpetersaure Wismuthlösung mit einem grossen Ueberschuss von Kali, erwärmt gelinde und setzt tropfenweise eine Weinsteinsäurelösung hinzu. Der entstandene Niederschlag löst sich vollständig auf, noch ehe die alkalische Reaction wieder verschwunden ist. Setzt man einige Tropfen dieser alkalischen Wismuthlösung zu diabetischem Harn und erhitzt zum Kochen, so tritt alsbald Verdunkelung ein und das Wismuth schlägt sich metallisch als ein schwarzes krystallinisches Pulver auf die Wand des Glases nieder. Harnstoff, Harnsäure etc. zersetzen das Reagens nicht. Albumin bewirkt zwar eine schwache bräunliche Trübung, lässt sich aber vor Anstellung der Reaction auf Zucker leicht durch Erhitzen und Filtriren beseitigen. Schwefelwasserstoffhaltiger Harn, der sich natürlich mit dem Reagens schwärzt, ist leicht daran zu erkennen, dass er auch ein mit Bleiessig getränktes Papier in kürzester Zeit schwärzt.

Zur Blutanalyse. Bei den Versuchen über die Krystallisation des Blutes, namentlich für diejenigen Blutarten, welche langsam krystallisiren, war bisher die immer schnell eintretende Fäulniss eine Hauptschwierigkeit. Zawarykin ***) hat nun in der Vermischung des Blutes mit Aether ein Mittel gefunden, wodurch das Blut nicht wesentlich verändert, die Krystallisationsfähigkeit nicht gestört, die Fäulniss aber vollständig verhindert wird. Verf. benutzte zu seinen Versuchen Pferde-

*) Zeitschrift f. Biologie 2. 1; Zeitschrift f. Chem. Bd. 9, p. 251.
**) Journ. de Méd. de Bruxelles 1865, p. 359.
***) Sitzungsbericht d. Wien. Akad. Bd. 51, p. 151.

blut. Nachdem das Serum des defibrinirten Blutes von den sich absetzenden Blutkörperchen möglichst getrennt war, liess man die letzteren nach der bekannten Methode von Rollet mehrere Male frieren. Nach dem letzten Aufthauen wurde das Blut mit so viel Aether versetzt, dass eine Aetherschicht darüber stehen blieb. Zur Zeit dieser Mittheilung hatte der Verf. eine Quantität Blut bereits 4 Wochen unter einer Schicht Aether bei Zimmertemperatur stehen, welche durchaus keinen faulen Geruch angenommen hatte und die ursprüngliche Farbe besass. Ein Tropfen davon unter das Mikroscop gebracht bestand aus zahllosen Blutkrystallen. Diese Eigenschaft des Aethers erlaubt Versuche anzustellen, die früher fast unausführbar waren, z. B. die dialytischen Eigenschaften des Hämatokrystallins zu untersuchen, wozu man das Blut und ebenso das Wasser, in welches es dialytisch übergehen soll, mit Aether bedeckt.

Ueber die Anwendung des Chloroforms zur Entdeckung von Galle im Urin. Nach Cunisset *) soll man 40 — 50 CC. des fraglichen Urins mit 5—6 CC. Chloroform schütteln und die Mischung zur Abscheidung des Chloroforms darauf der Ruhe überlassen. War der Urin gallehaltig, so erscheint die Chloroformschicht gelb gefärbt. Diese Methode ist jedoch nichts weniger wie neu, sie wurde bereits vor Jahren von Valentiner (s. dessen Chemische Diagnostik 2. Aufl., p. 188) vorgeschlagen.

Ueber quantitative Zuckerbestimmung im Urin. C. Bergeron **) schlägt hierzu folgende Methode vor: In zwei in einer Quecksilberwanne stehende graduirte Röhren von gleichem Volum bringt man und zwar in die eine 2 CC. einer Traubenzuckerlösung von bekanntem Gehalt und in die andere ein gleiches Volum des zu untersuchenden Urins. Dem Inhalt jeder Röhre setzt man darauf etwas Hefe zu und lässt gähren Ist die Gährung beendet, so notirt man die in den beiden Cylindern enthaltene Gasmenge und findet durch eine einfache Proportion die in dem Harn enthalten gewesene Zuckermenge. Nehmen wir z. B. an, dass die erste, 0,05 Grm. Traubenzucker enthaltende Röhre 24 Raumtheile und die zweite, mit Harn beschickte, 16 Raumtheile Gas zeige, so folgt (24 : 16 = 0,05 : x), dass die 2 CC. Harn 0,033 Grm. Traubenzucker enthielten. Auf grosse Genauigkeit kann die Methode wohl keinen Anspruch machen.

---

*) Journ. de pharm. III. p. 50.

**) Neues Repertor. f. Pharm. Bd. 15, p. 82.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber das Auffinden von Strychnin im thierischen Körper. Strychnin ist bekanntlich eine Substanz, die Eigenschaften besitzt, an denen sie noch in hochgradiger Verdünnung leicht erkannt werden kann. Unter diesen hebt Cloetta *) besonders hervor: 1) seine intensive Bitterkeit; 2) das Vermögen, wenn es in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit stark oxydirenden Substanzen, namentlich doppelt-chromsaurem Kali zusammengebracht wird, eine schöne violette Farbe zu erzeugen; 3) die Eigenschaft, mit Chromsäure eine in Wasser fast unlösliche Verbindung zu geben. Der bittere Geschmack ist selbst in hochgradiger Verdünnung noch zu erkennen. Bringt man 1 CC. einer Lösung von 1 Gran Strychnin in 17000 CC. Wasser auf die Zunge, so erkennt ein Unbefangener noch den bitteren Geschmack, bei stärkerer Verdünnung verliert sich derselbe. Durch die Reaction mit Schwefelsäure und doppelt-chromsaurem Kali lässt sich nach Cloetta höchstens $^1/_{7000}$ Gran erkennen. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Von einer Lösung eines Grans reinen Strychnins in einer bestimmten Zahl von CC. destillirten Wassers wurde 1 CC. auf eine Uhrschale gebracht und der Verdunstung überlassen. Der Rückstand wurde in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung ein kleiner reiner Krystall von Kalibichromat gegeben. Bei $^1/_{7000}$ Gran ist die violette Färbung schon sehr blass und darüber hinaus nicht mehr sicher als solche erkennbar. Sobald irgend welche andere Beimengungen vorhanden sind, sinkt die Grenze der Empfindlichkeit noch weit unter die angegebene Zahl. Die Chromsäure fällt endlich aus neutralen oder sauren Lösungen das Strychnin in nadelförmigen oder bei langsamer Ausscheidung in würfelförmigen gelben Krystallen. Diese Verbindung ist in Wasser so schwer löslich, dass nach Zusatz einer genügenden Menge von chromsaurem Kali zu einer Strychninlösung die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit kaum bitter schmeckt. Aus 1 CC. einer Strychninlösung, die $^1/_{800}$ Gran reines Strychnin enthält, fällt 1 Tropfen einer Lösung von Kalibichro-

*) Archiv f. pathol. Anat. etc. Bd. 35, p. 369.

mat nach längerer Zeit deutlich die angegebenen krystallinischen Ausscheidungen. Bringt man einen solchen noch so kleinen Krystall mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, so resultirt sogleich die charakteristische Färbung.

Zur Abscheidung des Strychnins benutzte Cloetta die folgende Methode: Die Flüssigkeiten (Blut, Gewebsauszüge, Harn) wurden, sofern sie noch eiweissartige Substanzen enthielten, durch Erhitzen von denselben befreit, dann durch Bleiessig gefällt; aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und dann das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der mit Ammon übersättigte Rückstand wurde 24 Stunden stehen gelassen, darauf derselbe mit dem doppelten Volumen Chloroform in einem Glascylinder mit ausgezogenem Ende wiederholt und stark geschüttelt. Nachdem sich die schwere Chloroformschicht vollständig abgesetzt hatte, liess man dieselbe durch das ausgezogene Ende des Glascylinders abfliessen, überliess die Cloroformlösung der Verdunstung, prüfte den Rückstand auf bitteren Geschmack, löste denselben in 2 CC. mit reiner Salpetersäure angesäuertem Wasser, filtrirte und brachte zum Filtrat, das in einem Uhrglase gesammelt wurde, 2 Tropfen einer Lösung von Kalibichromat. War Strychnin vorhanden, so setzten sich nach einigen Tagen, je nach der Quantität, mit blossem Auge oder mikroscopisch erkennbare würfelförmige Krystalle von chromsaurem Strychnin ab, die auf Zusatz von Schwefelsäure sogleich die intensiv violette Färbung zeigten. Zur Controle wurde die von der Chloroformschicht getrennte Flüssigkeit nach der Methode von v. Uslar und Erdmann *) mit Amylalkohol behandelt. Es hat sich ergeben, dass das Chloroform alles Strychnin aufnimmt und jedenfalls für dieses Alkaloïd unter den bekannten das beste Lösungsmittel ist.

In 650 CC. Harn konnte nach der angegebenen Methode noch $^1/_{20}$ Gran Strychnin mit aller Sicherheit erkannt, $^1/_{40}$ Gran dagegen nicht mehr aufgefunden werden. Es ist somit ein grosser Unterschied, ob man eine Lösung von Strychnin in destillirtem Wasser oder diese Substanz gemengt mit anderen vor sich hat.

In der 24stündigen Urinmenge (circa 1000 CC.) von drei Kranken, die längere Zeit täglich $^1/_8$, der zweite $^3/_4$ und der dritte $1\,^1/_6$ Gran salpetersaures Strychnin nahmen, konnte Strychnin auch nicht einmal spurenweise erkannt werden.

Ein Pferd wurde mit 20 Gran salpetersaurem Strychnin vergiftet. Nach 30 Minuten erfolgte der Tod. In 15 Unzen Blut aus der Vene

*) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 267.

der vorderen Magenwand, 10 Unzen Blut aus dem rechten Herzen und 12 Unzen Urin aus der Harnblase wurde des Strychnin vergeblich gesucht.

Ein zweites Pferd wurde, nachdem es 15 Stunden gehungert, mit 25 Gran salpetersaurem Strychnin vergiftet. Nach 26 Minuten erfolgte der Tod, allein weder in der Lymphe, aus dem ductus thoracicus entnommen, noch im Herzblut, noch in der Leber konnte Strychnin gefunden werden.

Wie ist nun das Verschwinden resp. Nichtauffinden des Strychnins zu erklären? Darüber kann man sich folgende Vorstellungen machen:

1) Es wäre denkbar, dass das Strychnin in so geringer Menge resorbirt wird, dass es bei der grossen Verdünnung in den thierischen Geweben und Flüssigkeiten nicht nachgewiesen werden kann. Gegen diese Auffassung spricht schon der Umstand, dass wenn innerhalb 12 Stunden ein Mensch 1 1/6 Gran salpetersaures Strychnin geniesst, nicht eine Spur von Strychnin in der innerhalb dieser und der darauffolgenden 12 Stunden gesammelte Harnmenge nachgewiesen werden kann, obwohl nach den oben angegebenen Versuchen in 650 CC. Harn noch 1/20 Gran mit Sicherheit erkannt werden kann.

2) Das Strychnin geht möglicherweise mit den organischen Stoffen des Blutes Verbindungen ein, die es verdecken und die dessen Ausscheidung durch die gewöhnlichen Methoden unmöglich machen. Ein Weg könnte hier vielleicht zur Entscheidung führen, nämlich der, dass man die thierische Substanz in der Strychnin gebunden sein könnte, faulen lässt, da Strychnin eine Substanz ist, die der Fäulniss lange widersteht.

3) Möglicherweise wird das Strychnin durch die thierischen Fermente umgesetzt.

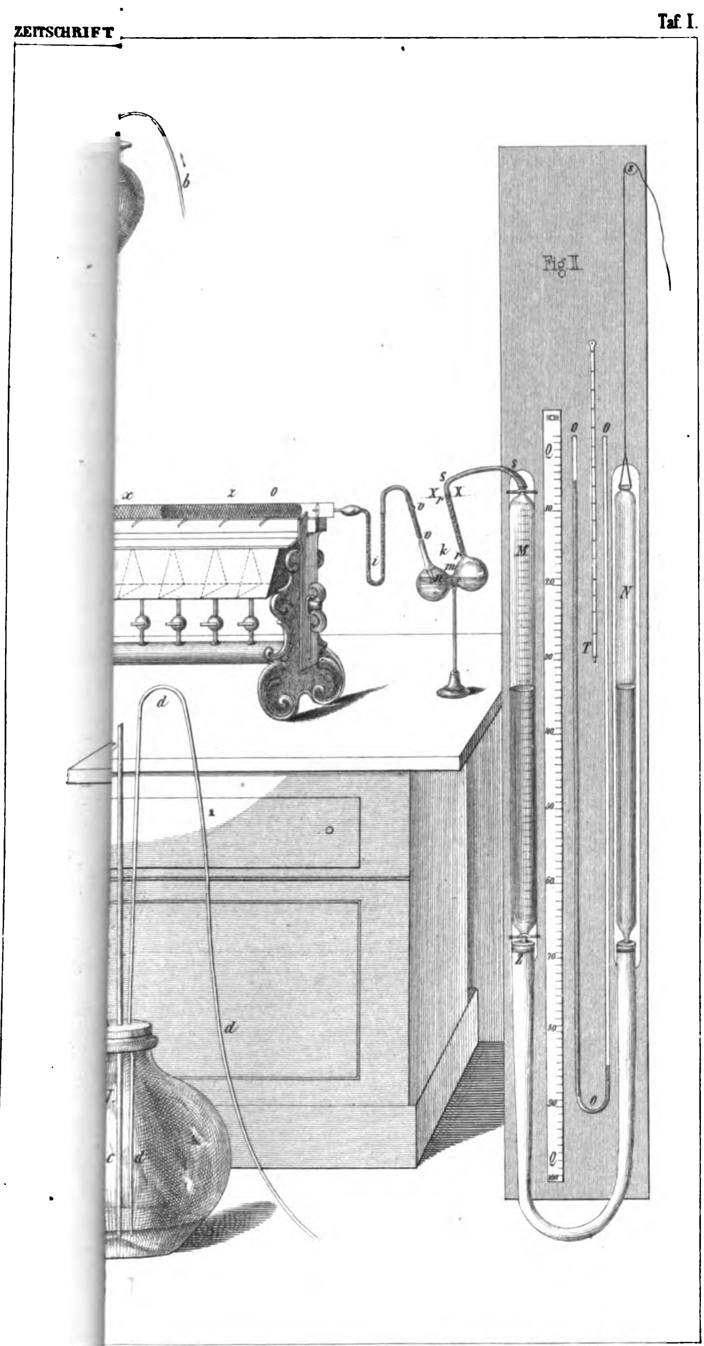
Ueber diese Fragen verspricht Cloetta später Antwort zu geben.

Morphin verhält sich ähnlich wie Strychnin. Von einem Kranken, der seit einiger Zeit 6—7 Gran Morphium aceticum täglich consumirte, konnte in der 24stündigen Urinmenge nach der Methode von v. Uslar und Erdmann keine Spur dieses Alkaloïds gefunden werden.

Wie lange widersteht das Strychnin dem Fäulnissprocess? Zur Beantwortung dieser wichtigen Frage wurde von Cloetta eine Anzahl Menschenmagen, nachdem in jeden 1 Gran salpetersaures Strychnin in Lösung gebracht worden war, einzeln in einem Topf verschlossen aufbewahrt und 3 Fuss tief in die Erde begraben. — Da sich der Mageninhalt und zum Theil auch die Magenwände in

eine schleimartige Masse umgewandelt hatten, so wurde zunächst diese gut abgeschabt. Die erhaltene Substanz wurde mit Essigsäure angesäuert, zu derselben 2 Unzen Weingeist und darauf 12 Unzen destillirtes Wasser gebracht; der Zusatz von Weingeist erschien nothwendig, um möglichst wenig Schleim in Lösung zu erhalten. Das Gemenge wurde 24 Stunden stehen gelassen und fleissig geschüttelt. Die rückständigen Magenwände wurden fein zerschnitten und mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Beide Flüssigkeiten wurden dann vereinigt, filtrirt, und aus dem Filtrat durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zunächst der Weingeist abgedunstet. Dann wurde nach der oben angegebenen Methode weiter verfahren. Der erste Magen wurde nach 3 Monaten ausgegraben. Resultat: Strychnin vorhanden. Der zweite wurde nach 6 Monaten und der dritte nach 11 1/2 Monaten ausgegraben, in beiden wurde Strychnin gefunden. Es ergibt sich somit, dass 1 Gran Strychnin mit Mageninhalt gemischt, noch mindestens nach 11 1/2 Monat nachweisbar ist. Auffallend ist es, dass eine Substanz, die so schwer durch Fäulnissprocesse zersetzt wird, so leicht im lebenden Körper umgesetzt werden sollte.

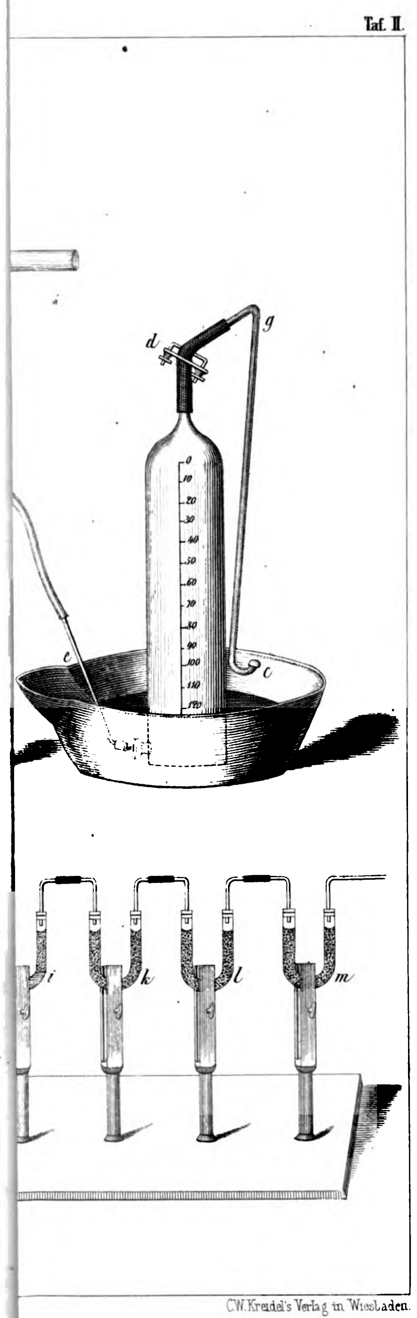
Druck von Ph. Müller u. Comp. in Wiesbaden.



Lith. Anstalt v. I

C.W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

Taf. II.



C.W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

Die organische Elementar-Analyse nach gasvolumetrischen Principien.

Von

Franz Schulze in Rostock.

Da jedes gut eingerichtete chemische Laboratorium jetzt mit den erforderlichen Hülfsmitteln zu genauen eudiometrischen Untersuchungen ausgerüstet ist, so empfehle ich den Fachgenossen ein auf Benutzung dieser Mittel sich gründendes Verfahren der organischen Elementar-Analyse, welches den Vorzug in Anspruch nimmt, dass es bei grosser Schärfe der Resultate die Anwendung sehr kleiner Mengen organischer Substanz gestattet. Im Princip erinnert es an das Gay-Lussac-Thénard'sche Verfahren. Die Verbrennung geschieht in einem luftleer gemachten zugeschmolzenen Verbrennungsrohr von entsprechender Capacität mittelst einer der zu analysirenden Substanz beigegebenen gewogenen Menge chlorsauren Kali's und durch Einlegen des Rohrs in einen Flintenlauf, welcher einige Zeit im schwächsten Rothglühen erhalten wird. Der Inhalt des nach beendigtem Erhitzen erkalteten Rohrs in eine Messröhre gebracht, zeigt hier ein Volumen, aus welchem sogleich ersichtlich ist, ob die organische Substanz — es sei zunächst einer stickstofffreien Verbindung gedacht — die Zusammensetzung eines Kohlenhydrats hat, oder ob sie sauerstoffreicher oder sauerstoffärmer als ein solches ist: im ersten Falle wird das Volumen des Gases genau gleich demjenigen des aus dem angewandten chlorsauren Kali berechneten Sauerstoffs sein; je nach dem Plus oder Minus gegen jenes Verhältniss berechnet sich, um wie viel Wasserstoff weniger resp. mehr als der Zusammensetzung eines Kohlenhydrats entspricht, darin ist. Ebenso ist leicht zu übersehen, der wie vielste Theil eines Gewichtsprocentes der einzelnen Elementarbestandtheile durch einen genau durchgeführten Versuch noch festgestellt werden kann, wenn z. B. bei der

Analyse von 10 Milligrm. eines Stoffes die sichere Abmessung des Gases bis auf 1/50 CC. garantirt wird. Dass die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Absorption der gebildeten Kohlensäure geschieht, bedarf keiner weiteren Ausführung. Die Bestimmung des Stickstoffs bei Verbindungen oder Gemischen, welche denselben enthalten, geschieht durch Messung des Gasresiduums, nachdem Kohlensäure und Sauerstoff durch Absorption hinweggenommen sind.

Ich werde nun die einzelnen Versuchs-Operationen genauer beschreiben.

1. Das Verbrennungsrohr. Dasselbe hat die Beschaffenheit, das Kaliber und die Wandstärke der gewöhnlichen Verbrennungsröhren. Die ihm zu gebende Capacität bemisst sich innerhalb nicht zu enger Grenzen nach der Menge und nach der vermutheten resp. aus einem Vorversuche erkannten ohngefähren Zusammensetzung des zu analysirenden Körpers. Ist der letztere z. B. Zucker oder ein Stoff von ähnlicher Zusammensetzung, so würden 16 Milligrm. Sauerstoff um die Hälfte mehr als ausreichend zur Verbrennung von 10 Milligrm. Substanz sein; bei Anwendung eines Quantums von chlorsaurem Kali (gegen 41 Milligrm.), welches 16 Milligrm. Sauerstoff gibt, würde das frei gewordene Gas bei gewöhnlicher Temperatur und dem Atmosphärendruck den Raum von etwa 12 CC. einnehmen; die Wandungen eines Rohrs von 25 CC. Inhalt würden daher eine verhältnissmässig nur schwache Pressung erfahren, wenn dasselbe zugeschmolzen mit dem angenommenen Gasquantum auf 500° bis 600° erhitzt wird.

2. Die Abwägung und das Einbringen der Materialien. Da das ganze Verfahren darauf berechnet ist, mit kleinen Gewichtsmengen zu arbeiten, so bedarf es vor allen Dingen einer Wage und einer Wägung, welche entsprechend kleine Gewichtstheile mit Sicherheit angibt, also mindestens 1/200 der zu wägenden Substanz. Die dem Chemiker gewöhnlich zu Gebote stehenden Wagen geben bei geringer Belastung nur noch auf 0,1 Milligrm. einen Ausschlag; diess wäre, wenn die abzuwägende Masse 10 Milligrm. beträgt, nur 1 Proc. derselben und daher nicht ausreichend. Eine feinere Wage stand mir zu meinen bisherigen Versuchen nicht zu Gebote; was mit meiner ausgezeichneten Oertling'schen Wage erreicht wurde, lässt erwarten, dass entsprechend der feineren Abwägung auch die Versuchsresultate noch grössere Schärfe bekommen werden, als sie sich in den hier mitzutheilenden Belegzahlen ausspricht. Durch Gustav Karsten in Kiel bin ich auf die in der allgemeinen Encyclopädie der Physik, 16. Lieferung, p. 606, erwähnte auf der Benutzung der Torsionselasticität

beruhende Ritchie'sche Wage *) aufmerksam gemacht worden und habe mich durch Vorversuche an einem improvisirten Exemplare überzeugt, dass dieses Princip bei kleiner Belastung die Möglichkeit der Abwägung sehr geringer Bruchtheile eines Milligramms in Aussicht stellt.

Bei flüchtigen Stoffen, welche analysirt werden sollen, ist Einschliessung in dünnwandige, zu feiner Spitze ausgezogene und dann zuzuschmelzende Glasröhrchen, ähnlich wie es Mitscherlich empfiehlt, nothwendig. Hygroskopische Körper verlangen die Erhaltung des scharf getrockneten Zustandes nur bis nach beendigter Wägung; wo hinreichendes Material zu Gebote steht, mag es auch häufig genügen, sie mit dem Feuchtigkeitsgehalte, den sie an der Luft annehmen, zu wägen und die an einer besonderen grösseren Portion bestimmten Wasserprocente in Rechnung zu bringen; so ist es z. B. bei der unter den Belegversuchen berichteten Analyse der Cellulose geschehen.

Ueber das chlorsaure Kali habe ich bloss zu bemerken, dass eine grössere Portion des möglichst rein dargestellten Salzes, nachdem sie bis zum Schmelzen erhitzt war, als Vorrath für eine grosse Zahl von Analysen dienen kann. Die Menge von Sauerstoff, welche ich bei einer Reihe von Versuchen aus 100 Milligrm. dieses chlorsauren Kali's erhielt, beträgt fast genau so viel, als sich mit zu Grundelegung der neuesten Stas'schen Atomgewichte der betreffenden Elemente und aus der Annahme, dass 1000 CC. Sauerstoffgas von 0° und unter dem Drucke von 1 M. 1,8819 Grm. wiegen, berechnet, nämlich 20,805 CC.

In das an einem Ende zugeschmolzene Rohr wird die abgewogene Substanz und das abgewogene chlorsaure Kali einfach eingeschüttet, so dass an den Wandungen gegen das offene Ende des Rohrs hin nichts haften bleibt. Hierauf wird das Rohr in der Nähe des offenen Endes vor der Gebläselampe ausgezogen und hinter der conischen, zur Anpassung an ein Kautschukrohr bestimmten Spitze soweit eingeengt, dass für die Evacuirungsoperation ein hinreichender Grad von Festigkeit bleibt und nach beendigter Evacuirung das Rohr an dieser Stelle leicht zugeschmolzen werden kann.

3. Die Evacuirung des Verbrennungsrohrs. Es kann hierzu jede gute Luftpumpe dienen, indem man an dieselbe mittelst eines elastischen Schlauchs, dessen absolute Luftdichtheit durch Erhitzen in Oel hinreichend gesichert ist, das ausgezogene Ende des Rohrs anpasst. Von besonderer Wichtigkeit ist es, den erreichten Grad der

*) Phil. Trans. 1830, p. 402.

Evacuirung genau zu bestimmen. Hierzu darf man sich auf die Angabe des Manometers nicht eher verlassen, als bis man dieselbe besonders geprüft hat. Zu meinen Versuchen stand mir eine im Uebrigen höchst vortreffliche Geissler'sche Quecksilber-Luftpumpe zu Gebote, an welcher das Manometer in seiner ursprünglichen Beschaffenheit absolute Luftleerheit anzeigte, wenn ohne Ansatz eines zu evacuirenden Gefässes einige Male, oder nach Anfügung eines Verbrennungsrohres von der zu den Versuchen erforderlichen Capacität etwa 8 bis 10mal die Evacuirungsoperation vorgenommen war. Als ich aber einen zum Abschmelzen eingerichteten Glaskolben von etwa 250 CC. Inhalt anfügte und bis zu gleichem Stande des Manometers evacuirte, zeigte sich in dem darauf zugeschmolzenen Kolben beim Oeffnen der Spitze unter Quecksilber ein Residuum von Luft. Diess gab Veranlassung zu einer besonderen Versuchsreihe, betreffend das Verhältniss des wirklichen Grades der Evacuirung zu dem scheinbar durch das Manometer angezeigten. Zuvor aber wurde das Manometer abgenommen und einer Procedur unterworfen, welche zum Zweck hatte, den Raum in dem geschlossenen Schenkel möglichst luftleer und das Quecksilber absolut trocken zu machen, auch die Trockenheit des Quecksilbers und des ganzen Manometerraums bis zur Wiederaufsetzung auf die Luftpumpe zu sichern. Das successive mit Aether, Alkohol, wässriger Säure und Wasser ausgewaschene Manometerrohr wurde in einen auf 100° erhitzten, trockne Luft enthaltenden Raum gelegt, bis nach dem Erkalten sich an der inneren Wandfläche keine Spur von Beschlag mehr zeigte; darauf liess man es in einem Schwefelsäure enthaltenden Glascylinder erkalten und nahm es erst nach einigen Tagen wieder heraus; beim Herausnehmen wurde das offene Ende sofort in einen mit heissem Quecksilber gefüllten Porzellantiegel getaucht, mit diesem zusammen unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und soweit als möglich durch Evacuirung die Luft aus dem Rohre entfernt, worauf beim Wiederzulassen von Luft unter die Glocke der grösste Theil des Rohres sich mit Quecksilber füllte; nachdem durch Umkehrung des Rohrs und durch die übrigen selbstverständlichen Manipulationen das Residuum von Luft, sowie das überschüssige Quecksilber entfernt war, wurde das Manometer wieder auf die Luftpumpe gesetzt und dem späteren Hinzutreten von Feuchtigkeit zu dem Quecksilber im Manometer durch Einbringen von Chlorcalcium in das Glasgefäss vorgebeugt, welches zur Aufnahme des beim Gebrauche der Luftpumpe etwa übergerissenen Quecksilbers eingeschaltet ist. Nach dieser Procedur zeigt sich der Meniscus in dem Vacuum-Schenkel des Manometers bemerklich abgeflacht und bei mög-

lichster Evacuirung eines an die Luftpumpe angesetzten Gefässes von der zu unseren Versuchen in Betracht kommenden Capacität beträgt der Niveau-Unterschied der Quecksilberkuppe in beiden Schenkeln des Manometers constant 1,5 Millim. Um den dieser Anzeige des Manometers entsprechenden Grad der Evacuirung ein für alle Mal festzustellen, wurde bei einer Anzahl von theils kolbenförmigen, theils cylindrischen Glasgefässen von 100 bis 300 CC. Inhalt die Grösse des Luftresiduums in dem nach der Evacuirung zugeschmolzenen Gefäss bestimmt, indem man die zugeschmolzene Spitze unter Quecksilber öffnete und die Luftblase in eine Messröhre überführte. Als Mittel der unter einander nahe übereinstimmenden Versuche ergab sich der in dem evacuirten Gefässe zurückgebliebene Theil der Luft = 0,001715 des ursprünglichen Volumens, wonach also z. B. für ein Rohr von 50 CC. Inhalt ein Residuum von 0,08575 CC. in Rechnung zu bringen sein würde, oder auf je 1000 CC. Luft, welche unter dem mittleren Atmosphärendruck gemessen sind, für den Druck von 1000 Mm. 1,3034 CC.

4. Das Erhitzen des Verbrennungsrohrs. Das vor der Luftpumpe nach dem Evacuiren zugeschmolzene Rohr bedarf zum Zwecke der nöthigen Erhitzung keiner peinlichen Behandlung. Ich habe es stets einfach in ein eisernes Gasleitungsrohr von entsprechendem Caliber gelegt und dieses durch Bunsen'sche Gasbrenner etwa 20 Minuten lang auf der Temperatur schwächster Glühhitze erhalten. Bei bisher mindestens hundertmaliger Wiederholung des Versuchs ist mir nicht ein einziges Mal ein Rohr durch Aufblasen verdorben oder die Erhitzung unzulänglich für vollkommene Verbrennung der organischen Substanz geblieben. Meistens sind zwei Verbrennungsröhren gleichzeitig in demselben eisernen Rohre erhitzt worden. Nimmt man letzteres nach beendigtem Erhitzen von den Gasbrennern ab, so kann man durch Aufgiessen von Wasser die Abkühlung beschleunigen, so dass vom Anzünden der Flammen bis zum Herausnehmen des Glasrohres nicht mehr als etwas über eine halbe Stunde Zeit erforderlich ist.

5. Ueberführung der Luft aus dem Verbrennungsrohre in die Messröhre. Zur Vermittelung dieser Procedur bediene ich mich einer länglichen tubulirten Glasglocke von etwa 3 Cm. Durchmesser, in deren Tubulus ein feiner Stahlhahn eingekittet ist; letzterer mündet nach aussen in eine senkrecht-aufwärts gerichtete 3 Mm. lange Röhre von 1 Mm. Caliber. Das Verbrennungsrohr war nicht bloss an dem mit der Luftpumpe verbundenen, sondern auch an dem anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen; nachdem diese unter Quecksilber abgebrochen, senkt man das Rohr in das einen Kropfcylin-

der füllende Quecksilber, bringt darauf in den Kropfcylinder die mit Quecksilber gefüllte Glasglocke, so dass die obere noch geschlossene Spitze des Verbrennungsrohrs innerhalb der Glockenmündung kommt und nun durch Abbrechen derselben das darin befindliche Gas sich in die Glocke entleert; aus der bis unter das Quecksilberniveau getauchten Glocke lässt sich nun das Gas sehr leicht in das darüber gestürzte Messrohr durch vorsichtiges Oeffnen des Stahlhahns ohne den mindesten Verlust übertragen.

6. Das Messen des Gases vor und nach geschehener Absorption der Kohlensäure. Hierüber ist nichts Besonderes zu sagen, da die bekannten Regeln dabei in Anwendung kommen; nur in Bezug auf die Niveauablesung will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich den Quecksilberbehälter, in welchem die Messröhre steht, bis zum Rande fülle und über das Quecksilberniveau hinweg mittelst einer Brücke'schen Lupe den diesem Niveau entsprechenden Millimetertheilstrich auf der Messröhre ablese und zur Ablesung der Meniscuskuppe des Quecksilbers in der Messröhre ein horizontal gestelltes Fernrohr gebrauche. Bei den meisten Versuchen habe ich das Gas trocken gemessen. Die Absorption der Kohlensäure geschah durch eine an einen Draht geschmolzene Kalihydrat-Kugel, welche vor dem Einführen in das Messrohr sich einige Zeit in kohlensäurefreier feuchter Luft befunden hatte; nach ihrer Entfernung aus dem Gase wurde das Gas durch eine Kugel frisch geschmolzenen Chlorcalciums erst wieder vollständig getrocknet.

7. Bestimmung des Stickstoffs. Die Schwierigkeit zur leichten und schnellen Lösung dieser Aufgabe liegt in der Entfernung des Sauerstoffs und darin, dass bei der Untersuchung stickstoffarmen Versuchsmaterials und bei Anwendung kleiner Mengen desselben das resultirende Volumen des Stickstoffgases zu klein wird, um nicht Bedenken wegen der auf Zehntel-Procente des Stickstoffgehaltes beanspruchten Schärfe des Resultats, gegenüber einigen bisher noch nicht genügend erörterten Fehlerquellen, zu gestatten. Ich bitte daher, das auf die Stickstoff-Bestimmung Bezügliche nur als eine vorläufige Anregung zu weiteren Versuchen anzusehen. Von stickstoffreichem Material erhielt ich sehr befriedigende Zahlen, indem ich die Verbrennung auf die oben beschriebene Weise ausführte, darauf in das Verbrennungsrohr, nachdem die eine Spitze unter Quecksilber geöffnet war, ein Stückchen Phosphor einführte, das Rohr an der Stelle, wo der Phosphor über dem Quecksilber lag, durch eine genäherte Gasflamme erhitzte, bis der Phosphor sich entzündete und hinreichend viel Dampf in dem ganzen Luft-

raum des Rohrs sich verbreitete, um bei der obwaltenden höheren Temperatur allen Sauerstoff schnell zu verzehren; das nach dem Erkalten des Rohrs in die Glasglocke übergeführte Gas wurde hier mit Kalilauge geschüttelt, darauf das Gas in eine enge, die Untersuchung von Hundertsteln eines CC. gestattende Messröhre gebracht und über Wasser gemessen.

8. Bestimmung des Chlors. Es wurde bisher nur ein einziger Versuch, nämlich mit Aethylenchlorür, angestellt und daraus Hoffnung geschöpft, dass das Princip sich brauchbar erweisen werde. Die Verbrennung geschah nicht mit chlorsaurem Kali, sondern mit Quecksilberoxyd, wobei das vorhandene Chlor nach beendigter Verbrennung als Quecksilberchlorür auftrat; aus diesem lässt sich das Chlor durch Behandeln mit Kalilösung, unter Beigabe von Aluminiumpulver, oder von Zinkpulver nebst etwas Eisen, in Lösung bringen und aus dieser, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert ist, durch Silberlösung fällen. In gleicher Weise kann zur Bestimmung von Brom und Jod verfahren werden.

Ich erinnere noch daran, dass auch nach anderen Seiten hin von der Messung der in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasrohre bei höherer Temperatur gebildeten Gase oder von der weiteren Prüfung der anderweitigen unter solchen Umständen resultirenden Producte chemischer Umsetzung zu genauen quantitativen Bestimmungen wird Gebrauch gemacht werden können. Schon das chlorsaure Kali, wenn dasselbe zu Versuchen über Atomgewichts-Bestimmungen dienen soll, kann als Beispiel dienen, da auf solche Weise am sichersten und bequemsten die Menge des Sauerstoffs, ebenso auch durch Fällung oder Titrirung diejenige des Chlors sich ermitteln lässt, ferner würde hiernach eine Chlorkalkanalyse zu beschaffen sein, wobei es sich neben der unterchlorigen Säure zugleich um die etwa schon gebildete Chlorsäure handelt. Sehr genau zutreffende Zahlen erhielt ich bei der Untersuchung von Salpeterproben, indem der abgewogenen Menge des zu prüfenden Salpeters überschüssiger Schwefel beigegeben war; das nach dem Glühen in dem Rohr befindliche Gasgemisch wurde in der Uebertragungsglocke zuerst mit Kalilauge geschüttelt und dann das rückständige Stickstoffgas gemessen. Solcher Salpeterproben lässt sich bei einiger Uebung an einem Tage leicht eine grössere Zahl beschaffen.

Beleg-Beispiele einiger nach dem beschriebenen Verfahren ausgeführten Analysen.

a) Chlorsaures Kali. 68,2 Milligrm. chlorsaures Kali gaben 24,036 CC. Gas, Barometerstand = 764,2 Mm., Niveau

im Messrohre 132,7 Mm., Temperatur = 18°,4; hieraus berechnet sich das Sauerstoffvolumen für 0° und 1000 Mm. zu 14,244 oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 43,4 CC. fassenden Rohre zu 14,188 statt der normalen 14,189.

b) Cellulose. 52,5 Milligrm. chlorsaures Kali mit 12,1 Milligrm. Cellulose (schwedisches Filtrirpapier bei 110° getrocknet) gaben 24,036 CC. Gas; Bar. = 750,1 Mm., Niv. 187 Mm., Temp. 18°,6; hieraus berechnen sich für 0° und 1000 Mm. 10,9012 CC. oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 30,5 CC. fassenden Rohre zu 10,8712, während für 52,5 Milligrm. chlorsaures Kali sich 10,922 CC. Sauerstoff berechnen, welchem Volum das erhaltene Gasquantum so nahe steht, dass die verbrannte Substanz als ein Kohlenhydrat gelten kann. Nach der Absorption der Kohlensäure blieben in dem Messrohre bei 759,7 Bar., 19°,2 Temp. und 319,4 Niveauhöhe 7,99 CC. = 3,287 CC. von 0° und 1000 Mm.; diese von 10,9012 abgezogen gaben 7,6142 CC. Kohlensäure von 0° und 1000 Mm. = 19,813 Milligrm. *), woraus sich 5,4035 Milligrm. Kohlenstoff berechnen, d. i. 44,653 Proc.

c) Mannit. 101 Milligrm. chlorsaures Kali mit 13,4 Milligrm. Mannit gaben bei 764,02 Bar., 62,3 Niv. und 15°,6 Temp. 30,854 CC. Gas. Hieraus berechnen sich 20,273 CC. bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 54 CC. fassenden Rohre: 20,1993 CC. 101 Milligrm. chlorsaures Kali für sich allein hätten 21,013 CC. gegeben, es sind also 0,8137 CC. weniger erhalten, als wenn die verbrannte Substanz ein Kohlenhydrat wäre; rechnen wir diese Differenz als Sauerstoff, welcher durch ein Plus von Wasserstoff verzehrt ist, so entspricht sie dem doppelten Volumen, also 1,6274 CC. Wasserstoffgas von 0° und 1000 Mm.; diese Wasserstoffmenge wiegt 0,1918 Milligrm. = 1,431 Proc. des verbrannten Mannits. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das restirende Gasvolumen 22,257 CC. bei 765,38 Mm. Bar., 15°,6 Temp. und 152,3 Niv. = 12,908 CC. von 0° und 1000 Mm., die Kohlensäuremenge war daher = 7,365 CC., diese wiegen 19,165 Milligrm., entsprechend 5,227 Milligrm. Kohlenstoff, d. i. 39,007 Proc. des verbrannten Mannits. Die

*) Das Gewicht von 1000 CC. Kohlensäure ist zu 2,60213 Grm. angenommen.

Analyse hat also ergeben: 39,007 Kohlenstoff, 59,562 Wasser und 1,431 Wasserstoff, oder: 52,947 Sauerstoff und 8,049 Wasserstoff, statt 39,56 Kohlenstoff, 7,692 Wasserstoff und 52,747 Sauerstoff.

72 Milligrm. chlorsaures Kali mit 10,2 Milligrm. Mannit gaben bei 760,2 Mm. Bar. 129,5 Niv. und 15° Temp. 24,35 CC.; hieraus berechnen sich 14,558 CC. von 0° und 1000 Mm. oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 45 CC. fassenden Rohre: 14,5 CC.; aus 72 Milligrm. chlorsaurem Kali berechnen sich 14,979 CC. Sauerstoffgas; es sind also 0,479 CC. weniger Gas erhalten, als wenn die Substanz ein Kohlenhydrat wäre; diess entspricht 0,958 CC. Wasserstoffgas = 0,1076 Milligrm. = 1,055 Proc. des verbrannten Mannits. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das restirende Gasvolumen 17,048 CC. bei 759,8 Mm. Bar. 206,9 Niv. und 15° Temp. = 8,993 CC. von 0° und 1000 Mm., die Kohlensäuremenge war daher = 5,625 CC., diese wiegen 14,637 Milligrm., entsprechend 3,992 Milligrm. Kohlenstoff = 39,137 Proc. des verbrannten Mannits. Die Analyse hat also ergeben: 39,137 Kohlenstoff, 59,808 Wasser und 1,055 Wasserstoff oder 53,193 Sauerstoff und 7,7 Wasserstoff.

d) Cholesterin. 60 Milligrm. chlorsaures Kali mit 5,5 Milligrm. Cholesterin (geschmolzen) gaben bei 764,9 Mm. Bar., 196,3 Niv. und 15°,2 Temp. 18,076 CC. = 9,732 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums in dem 59 CC. fassenden Verbrennungsrohr: 9,6653 CC.; die 60 Milligrm. chlorsaures Kali für sich allein entsprechen 12,483 CC. Sauerstoffgas von 0° und 1000 Mm.; die Differenz = 2,8177 CC. entspricht 5,6354 CC. Wasserstoffgas = 0,6644 Milligrm. = 12,08 Proc. des verbrannten Cholesterins. — Nach der Absorption der Kohlensäure betrug das Gasvolumen 7,331 CC. bei 767,1 Mm. Bar., 308 Niv. und 17°,4 Temp. = 3,3656 CC. von 0° und 1000 Mm.; die Kohlensäuremenge betrug daher 6,3664 CC. = 16,566 Milligrm., entsprechend 4,518 Kohlenstoff = 82,145 Proc. der verbrannten Substanz. Die Analyse hat also ergeben: 82,145 Proc. Kohlenstoff, 12,08 Wasserstoff und 5,775 Wasser, oder: 12,722 Wasserstoff und 5,133 Sauerstoff, während nach der Formel $C_{22}H_{44}O$ sich die procentische Zusammensetzung 83,871 Kohlenstoff, 11,828 Wasserstoff und 4,301 berechnet. Ich lasse

dahin gestellt, ob die Abweichung der gefundenen Zahlen von den richtigen auf Versuchsfehlern oder auf unvollkommener Reinheit des Materials beruht. Sie zeigen jedenfalls vorläufig, dass selbst ein so kleines Quantum Substanz noch wenigstens so annähernd richtig analysirt werden kann.

e) Caffeïn (destillirt und geschmolzen). Es ist bei den hierauf bezüglichen Versuchen nur der Stickstoff bestimmt und das oben beschriebene Verfahren eingehalten worden. Die überraschend genau zutreffenden Resultate gestatten die Annahme, dass bei der Verbrennung entweder kein Stickstoffoxyd gebildet oder dass es nachher durch die Wirkung des brennenden Phosphors wieder zersetzt war. Ich wiederhole jedoch: man wolle das auf die Bestimmung des Stickstoffes Bezügliche noch nicht als definitiv zu empfehlendes, sondern vorläufig nur weiter zu prüfendes Verfahren ansehen! Zu solchem Bedenken bin ich namentlich durch mehrmals wiederholte Analyse von zweifach weinsteinsaurem Ammoniak geführt, dessen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt etwas zu klein gefunden wurde, so dass ich zuerst glaubte, das Salz enthalte 1 Molekül Krystallwasser; die weitere Untersuchung desselben widerlegte aber diese Vermuthung, auch zeigte sich die Krystallform mit derjenigen des zweifach weinsteinsauren Kali's übereinstimmend.

64,6 Milligrm. chlorsaures Kali dienten zur Verbrennung von 10,8 Milligrm. Caffeïn; das Volumen des resultirenden Stickstoffgases betrug bei 764,2 Mm. Bar., 351,8 Niv. und 15°,6 Temp. 4,945 CC. = 1,9297 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums in dem 47 CC. fassenden Rohre = 1,8813 = 3,1103 Milligrm. = 28,71 Proc., statt 28,815.

64 Milligrm. chlorsaures Kali mit 10,9 Milligrm. Caffeïn gaben bei 765,5 Mm. Bar. 357 Niv. und 14°,8 Temp. 5,151 CC. trocknes Stickstoffgas = 1,9013 CC., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums in dem 56 CC. fassenden Rohre = 1,8464 CC. und 3,0528 Milligrm. = 28 Proc.

10,9 Milligrm. Caffeïn mit 350 Milligrm. Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 2,72 CC. Stickstoff, dasselbe über Wasser gemessen bei 15° und 758 Mm. Bar. = 1,9217 CC., trocken bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffes von dem Luftresiduum in dem Rohre = 1,8807 = 3,108 Milligrm. = 28,51 Proc.

9,7 Milligrm. Caffeïn mit 350 Milligrm. Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 2,475 CC. feuchtes Stickstoffgas bei 17° und 757 Mm. Bar. = 1,73 CC. trocken bei 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffes von dem Luftresiduum in dem Rohre = 1,69 CC. in 2,794 Milligrm. = 28,8 Proc.

f) Guano. 40 Milligrm. einer Probe Peru-Guano-Superphosphat, worin mittelst Natronkalks 9,508 Proc. Stickstoff gefunden waren, wurden unter Beigabe von etwas Aetzkalkpulver mit 70 Milligrm. chlorsaurem Kali verbrannt; es resultirten (über Quecksilber trocken gemessen) 5,862 CC. Stickstoffgas bei 759,3 Mm. Bar., 322 Niv. und 16°,8 Temp. = 2,415 CC. von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Stickstoffresiduums im Rohre = 2,374 CC. = 3,923 Milligrm. = 9,75 Proc.

g) Aethylenchlorür. 47,5 Milligrm. Aethylenchlorür mit 1,5 Grm. Quecksilberoxyd verbrannt gaben 0,134 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0334 Chlor statt der normalen 0,0339.

h) Chlorkalk. 540 Milligrm. eines guten Chlorkalks gaben 28,142 CC. Sauerstoffgas, dasselbe feucht über Quecksilber gemessen bei 746,5 Mm. Bar., 16°,6 Temp. und 88 Mm. Niv., = 18,136 CC. trocken von 0° und 1000 Mm., oder nach Abzug des Luftresiduums im Rohre = 18,08 CC. = 34,024 Milligrm., äquivalent 150,8 Milligrm. Chlor, also der Gehalt an wirksamem Chlor: 27,9 Proc.

Ueber eine hydrostatische Prüfungsmethode des Bienenwachses auf Paraffin.

Von

Rudolf Wagner.

Die seit dem Aufblühen der Paraffinindustrie häufig vorkommende Verfälschung des Bienenwachses mit Paraffin hat in den letzten Jahren von Seiten verschiedener Chemiker zu Untersuchungen über die Ermittelung einer derartigen Verfälschung Veranlassung gegeben, so hat

u. A. (wenn wir von der Arbeit der Herren Marx und v. Fehling*) die bei der Wachsuntersuchung das Paraffin nicht in Betracht zogen, absehen) Landolt**) die Eigenschaft rauchender Schwefelsäure, Wachs zu verkohlen, Paraffin dagegen unangegriffen zu lassen, zur Ermittelung der Paraffinmenge im Wachse vorgeschlagen. Die Untersuchungen Dullo's***) und Breitenlohner's †) haben jedoch gezeigt, dass Landolt's Probe nur in höchst seltenen Fällen anwendbar ist, da zur Verfälschung des Wachses nicht das Kerzenparaffin, sondern die sogenannte Paraffinbutter benutzt wird, welche letztere durch concentrirte Schwefelsäure mit derselben Leichtigkeit zerstört wird wie das Wachs. Das neuerdings vorgeschlagene Verfahren der Wachsprüfung von Liès-Bodart ††), das auf eine Ermittelung des im Wachse enthaltenen Kohlenwasserstoffes $Є_{27} H_{54}$ hinausläuft, scheint mir bei der wechselnden Zusammensetzung des Bienenwachses und bei der trotz Brodie's Arbeit immer noch unvollkommenen Kenntniss der Constitution des Wachses auf höchst unsicherer Grundlage zu ruhen, ganz abgesehen von der sehr complexen Natur des ganzen Verfahrens. Die in jüngster Zeit endlich von Payen †††) empfohlene Prüfungsmethode, sich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes des zu prüfenden Wachses gründend, ist wohl brauchbar, wenn es sich um die Constatirung der Aechtheit einer Bienenwachssorte handelt, nicht aber zur Ermittelung der Menge des zugesetzten Paraffins, da die verschiedenen Paraffine sehr verschiedene Schmelzpunkte besitzen und der Einfluss der einzelnen Paraffinsorten auf die Erniedrigung des Schmelzpunktes von einem Gemenge von Wachs mit Paraffin nicht bekannt ist. Von weit grösserem Werthe scheint mir die Bestimmung des specifischen Gewichtes eines derartigen Gemisches zu sein, da normales Wachs ein constantes spec. Gew. hat, die specifischen Gewichte der Paraffinsorten verschiedenen Ursprungs nur innerhalb sehr enger Grenzen Schwankungen zeigen, endlich die Dichten von Wachs und Paraffin ziemlich weit auseinander liegen.

Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse meiner Versuche über die Bestimmung der Dichten von Wachs, Paraffin und Gemengen beider

---

*) Dingl. polyt. Journ. CXLVII, p. 227; Jahresbericht 1858, p. 553.

**) Diese Zeitschrift I, p. 116.

***) Jahresbericht 1863, p. 670; diese Zeitschrift III, p. 510.

†) Ebendaselbst 1864, p. 662.

††) Compt. rend. LXII, p. 749; diese Zeitschrift p. 252.

†††) Diese Zeitschrift IV., p. 490.

Substanzen bilden ohne Zweifel die Basis zu einer hydrostatischen Wachsprobe, die mehr Beachtung verdient und bessere Resultate liefert, als alle andere bislang vorgeschlagene Wachsprüfungsmethoden.

Es waren zunächst die specifischen Gewichte des reinen (gelben und gebleichten) Wachses und der im Handel vorkommenden Paraffinsorten zu bestimmen. Die Bestimmung wurde mit Substanzen ausgeführt, die durch längere Zeit fortgesetztes Schmelzen von allem anhängenden Wasser und nach dem Erkalten durch Kneten und Pressen von jeder Luftblase befreit worden waren. Als Flüssigkeit, in welcher das Wachs oder das Paraffin gewogen wurde, diente ein Gemisch von Alkohol und Wasser, da Versuche gezeigt hatten, dass ein derartiges Gemisch während der Dauer eines Versuches selbst auf Paraffin so gut wie nicht lösend wird. Die zuerst von Fresenius und Schulze*) im Jahre 1851 zur Ermittelung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln in Vorschlag gebrachte, sehr sinnreiche Schwimmmethode, nach welcher man die Kartoffeln in einer gleichdichten Kochsalzlösung schwimmen lässt und die Dichte der letzteren mittelst eines Araeometers ermittelt, wurde ihrem Principe nach auch bei der in Rede stehenden Wachs- und Paraffinprüfung angewendet und die Dichte der alkoholischen Flüssigkeit mit Hülfe des Alkoholometers und Pyknometers bestimmt. Die erhaltenen Resultate waren indessen so wenig befriedigend, dass ich von der genannten Methode absehen musste.

Die Bestimmungen der Dichten von Bienenwachs (unzweifelhaft ächter Sorten und von mir theils selbst aus den Waben genommen, theils aus guter Quelle bezogen) führten zu folgenden Zahlen:

Gelbes	Wachs,	Sorte	1	0,968
„	„	„	2	0,965
Weisses	„	„	1	0,968
„	„	„	2	0,966
„	„	„	3	0,969

Zu den unten zu beschreibenden Versuchen diente das mit Sorte 3 bezeichnete weisse Wachs.

Die Ermittelung des spec. Gew. der mir zur Verfügung stehenden Paraffinsorten gaben folgende Resultate:

1. Paraffin aus sächsischer Braunkohle:
   a) harte Varietät 0,875
   b) weiche „ 0,871.
2. Paraffin aus Bogheadkohle 0,873.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. LI, p. 436.

3. Paraffin aus Petroleum (sogenanntes Belmontin aus einer Londoner Paraffinfabrik) 0,873.

4. Paraffin aus Rangoontheer:

a) 0,869

b) 0,870

5. Paraffin aus rheinischem Blätterschiefer (von P. Wagenmann):

1. Sorte	0,877
2. „	0,853
3. „	0,876

6. Paraffin aus Rothbuchenholztheer (aus dem Jahre 1832, wahrscheinlich von dem Entdecker des Paraffins Freiherrn von Reichenbach in Blansko selbst dargestellt) 0,874.

Paraffinsorten aus Torf, aus galizischem Ozokerit *), aus Neftgil **) und aus dem sogenannten Devil's dung in Derbyshire ***) standen mir nicht zu Gebote, auch finde ich über die Dichten der beiden letztgenannten Sorten keine Angaben in der einschlägigen Literatur. Nach Malaguti's †), der Controle jedoch sehr bedürftigen Angabe soll der Ozokerit ein Gemenge sein zweier paraffinähnlicher Körper, von denen der eine mit dem spec. Gew. von 0,957 bei 90° schmilzt, während der Schmelzpunkt des anderen, mit dem spec. Gew. von 1,845 (?) bei etwa 75° C. liegt.

Vorstehende Bestimmungen zeigen, dass die specifischen Gewichte des Wachses (= 0,965 — 0,969) und der Paraffine des Handels (= 0,869 — 0,877) weit genug auseinander liegen, um durch Ermittelung der Dichte einer homogenen Mischung von Wachs und Paraffin Schlüsse auf die quantitativen Verhältnisse ziehen zu können. Der Versuch hat gelehrt, dass diese Voraussetzung ziemlich richtig war.

1. Versuch. Eine Mischung von 50 Th. Wachs und 50 Th. Paraffin im Wasserbade geschmolzen, während des Erkaltens gerührt und nach völligem Erkalten ausgewalzt zeigte ein spec. Gew. von 0,920. Die berechnete mittlere Dichte beträgt 0,925.

2. Versuch. Eine Mischung von 75 Th. Wachs und 25 Th. Paraffin gab 0,942. Berechnung 0,945.

---

*) Vergl. Dingl. polyt. Journ. CLXXIX, p. 88.

**) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. LXXIII, p. 321.

***) A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, p. 144.

†) Annal. de chim. et de phys. LXIII, p. 390, oder in Hausmann, Handbuch der Mineralogie 1847. II, p. 1491.

3. Versuch. Ein Gemenge von 80 Th. Wachs und 20 Th. Paraffin zeigte eine Dichte von 0,948. Die Berechnung verlangt 0,949.

4. Versuch. Eine Mischung von 25 Th. Wachs und 75 Th. Paraffin ergab 0,893 spec. Gew. Die berechnete Dichte beträgt 0,895.

Die Ergebnisse vorstehender Versuche, die stets mit der nämlichen Wachssorte von 0,969 spec. Gew. und derselben Paraffinsorte von 0,871 spec. Gew. angestellt und ausgeführt wurden, die an anderen Orten mit den übrigen, mir nicht zugänglichen Paraffinsorten auf ihre practische Brauchbarkeit geprüft werden müssen, sind in nachstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Wachs.	Paraffin.	Spec. Gew. der Mischung.	
In 100 Gewichtstheilen.		Gefunden.	Berechnet.
—	100	0,871	—
25	75	0,893	0,895
50	50	0,920	0,925
75	25	0,942	0,945
80	20	0,948	0,949
100	—	0,969	—

Reines (d. h. paraffinfreies) Bienenwachs muss in Weingeist von 0,961 spec. Gew. (= 33 Volumenprocenten nach Tralles oder 15,8° Baumé oder 27,27 Gewichtsprocenten) untersinken. Schwimmt es darauf, so ist eine Verfälschung der Wachse mit Paraffin zu vermuthen und eine weitere Untersuchung der verdächtigen Wachse angezeigt.

Anknüpfend an vorstehende Untersuchung füge ich einige Beobachtungen über die Ermittelung der sogenannten Stearinsäure im Paraffin und vice versa bei, die ich zu machen Gelegenheit hatte.

Dem mit der gewerblichen Praxis der Kerzenfabrikation vertrauten Chemiker ist es bekannt, dass in den Stearinkerzenfabriken die starre Fettsäuremasse mit Paraffin (bis zu 20 Proc.) versetzt wird. Ebenso geben die Paraffinkerzenfabriken ihren Kerzen durch Zusatz von Stearinsäure werthvollere Eigenschaften. Da nach den vorhandenen Angaben in den Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie das spec. Gew. der reinen Stearinsäure = 0,956 ist, so lag die Idee nahe, auch zur Prüfung der Masse der Stearin- und Paraffinkerzen den hydrostatischen Weg zu betreten. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass dem nicht so ist. Der Grund liegt wohl zumeist darin, dass man unter „Stearinsäure" im technischen Sinne nicht die von Chevreul und W. Heintz mit diesem Namen bezeichnete Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Körper zu verstehen hat, dessen Zusammensetzung und dessen physikalische Eigenschaften von der Darstellung der starren Fettsäure abhängig sind. Die Untersuchung dieser verschiedenen „Stearinsäuren," von denen einige, wie ich gefunden habe, zum Theil aus neutralen Körpern bestehen, ist noch anzustellen. Die von v. Fehling vorgeschlagene Methode des Nachweises von Stearinsäure, auf der nicht haltbaren Voraussetzung beruhend, dass die starre Fettsäuremasse nur aus Stearin- oder Palmitinsäure bestehe, ist daher nur bedingt zu empfehlen.

Bestimmungen des spec. Gew. der zur Stearinkerzenfabrikation dienenden Masse gaben folgende Zahlen:

1. Sogenannte Stearinsäure aus Talg durch Kalkverseifung erhalten:

a) in Mögeldorf bei Nürnberg = 0,954
b) in München = 0,962
c) in Wien = 0,958

2. Starre Fettsäure durch Schwefelsäureverseifung und nachherige Destillation = 0,892.

Das niedrige spec. Gew. der durch Verseifung der Fettkörper mit Schwefelsäure und nachfolgende Destillation erhaltenen Kerzenmasse ist wohl nur dadurch zu erklären, dass wir mit Bolley und Borgmann*) die Bildung fester paraffinähnlicher Kohlenwasserstoffe bei der Destillation ölsäurehaltiger Fettsubstanzen annehmen. Da nun bei weitem der grösste Theil der Stearinkerzenmasse gegenwärtig nicht mehr durch Kalkverseifung, sondern nach dem Schwefelsäure- und Destillationsverfahren gewonnen wird, eine solche Fettmasse aber im genuinen

*) Dingl. polyt. Journ. CLXXIX, p. 470.

Zustande unverseifbare und neutrale Stoffe enthält, so bietet die Ermittelung eines mässigen Zusatzes von Paraffin zur „Stearinsäure" Schwierigkeiten der erheblichsten Art dar. Handelt es sich aber um den Nachweis von Stearinsäure im Paraffin, so ist die Anwendung einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat sehr zu empfehlen. Eine siedende Lösung von Paraffin in Alkohol gibt nämlich mit vorgenannter Flüssigkeit keinen Niederschlag, dagegen sofort Trübung oder flockigen Niederschlag, falls dem Paraffin Stearinsäure (auch durch Destillation erhaltene) beigemengt war.

Würzburg, den 15. October 1866.

Ueber quantitative Bestimmung des Mirbanöles (Nitrobenzols) im Bittermandelöle.

Von

Demselben.

Das für die Zwecke der Parfümisten und Seifenfabrikanten im Handel vorkommende Bittermandelöl ist bekanntlich sehr häufig mit Mirbanöl (Essence de Mirbane, einem Gemische von Nitrobenzol und Nitrotoluol) verfälscht und zwar mitunter bis zu der enormen Menge von 60 Proc. An Vorschlägen, diese Verfälschung nachzuweisen, hat es in den letzten Jahren nicht gefehlt und ich erinnere in dieser Hinsicht nur an die von Maisch *) und von Dragendorff **) herrührenden, welche, wie mir Versuche gezeigt haben, der Schärfe entbehren. Beachtenswerther ist die Anwendung der Zinin'schen Reaction, durch welche reines Benzoylhydrür nicht verändert, das Mirbanöl dagegen in ein Gemenge von Anilin und Toluidin übergeführt wird, welches auf bekannte Weise in eine gefärbte Rosanilinverbindung verwandelt und dadurch erkannt wird; es ist jedoch dadurch nicht wohl möglich, auch nur annähernd Schlüsse auf das Mengenverhältniss der Nitroverbindungen in dem untersuchten Bittermandelöl zu ziehen. Dagegen gestattet die Bertagnini'sche Reaction, die übrigens qualitativ von Duflos ***) u. A. zur Prüfung des Bitter-

---

*) Diese Zeitschrift 1862, p. 377.

**) Ebendaselbst 1864, p. 479.

***) A. Duflos, Prüfung chem. Arzneimittel, 3. Aufl. 1866, p. 196.

mandelöles bereits empfohlen wurde, eine im technischen Sinne sehr genaue Ermittelung der Menge des in dem Bittermandelöl enthaltenen Mirbanöles.

Die in Rede stehende Bertagnini'sche Reaction, deren Vorläufer in den Arbeiten Redtenbacher's *) über das mit dem Taurin isomere saure schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak, und in Tilley's **) und meinen Versuchen ***) über die mit vorstehendem Körper homologen Verbindungen des Oenanthyl- und Caprinylhydrürs mit Ammonbisulfit zu suchen sind, gründet sich auf die Leichtlöslichkeit des Benzoylhydrürs in einer wässrigen Lösung von Natronbisulfit, worin sich Mirbanöl nicht löst. Die hierbei entstehende Verbindung, welche bei hinreichender Concentration der Bisulfitlösung in Form einer krystallinischen Masse sich ausscheidet, ist nach der Formel $C_{14}H_{16}Na_2S_2O_9$ zusammengesetzt. Aus ihr kann durch Behandeln mit einer erwärmten Lösung von kohlensaurem Natron das Benzoylhydrür vollständig wieder abgeschieden werden.

Das ächte (blausäurehaltige) Bittermandelöl hat ein spec. Gew. von 1,040 — 1,044. Das aus den Anilinfabriken stammende und zur Darstellung der Theerfarben nicht geeignete Nitrobenzol oder Mirbanöl hat eine Dichte von 1,180—1,201 (= 24—25° B.).

Haben qualitative Proben gezeigt, dass ein verdächtiges Bittermandelöl Mirbanöl enthält, so ermittelt man dessen Menge auf folgende Weise:

5 CC. des zu prüfenden Oeles werden genau gewogen. Beständen sie aus reinem Bittermandelöl, so würden sie (bei 12,5° C.) 5,205 bis 5,220 Grm. wiegen, wären sie dagegen nur Mirbanöl, so wäre ihr Gewicht = 5,9 — 6,0 Grm. Aus dem Gewicht obiger 5 CC. lässt sich mithin ein approximativer Schluss auf die quantitativen Verhältnisse der beiden Flüssigkeiten in der untersuchten Probe ziehen, wobei folgende Tabelle benutzt werden kann:

5	CC.	reines Bittermandelöl (100 Proc.) wiegen 5,20 Grm.							
5	»	eines Gemisches von	75	B. und	25	Mirbanöl	wiegen	5,39	Grm.
5	»	» » »	50	» »	50	»	»	5,57	»
5	»	» » »	25	» »	75	»	»	5,76	»
5	»	Mirbanöl (100 Proc.) wiegen 5,9 — 6,0 Grm.							

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV, p. 37.

**) Journ. f. prakt. Chem. XLV, p. 306.

***) Ebendaselbst LII, p. 48.

Die 5 CC. des Oeles bringt man in eine Mischflasche mit 35 bis 40 CC. einer Lösung von Natronbisulfit von mindestens 1,225 spec. Gew. (= 28° B.) zusammen, schüttelt tüchtig um, bringt das Volumen der Mischung durch Wasserzusatz auf 50 CC. und gibt dieselbe in die Bürette, die man sich selbst überlässt, bis das Mirbanöl auf der Oberfläche der specifisch schwereren Flüssigkeit als klare Oelschicht sich abgeschieden hat, deren Menge man abliest.

Wendet man zum genauen Messen des abgeschiedenen Mirbanöles noch eine in Zehntel-Kubiccentimeter eingetheilte Pipette an, so kann man die Menge des Zusatzes zum Bittermandelöl bis auf 1—2 Proc. genau bestimmen. Um die Consistenz des Oeles zu verringern und die Vereinigung der Oeltröpfchen zu beschleunigen, empfehle ich, die Gesammtflüssigkeit mit 5 CC. Benzol oder leichtem Petroleum durchzuschütteln, um durch dessen Volumenzunahme die Quantität des Mirbanöles zu erfahren.

Versuch I. 5 CC. einer Mischung von gleichen Raumtheilen Bittermandelöl und Mirbanöl, gaben, nach obiger Methode behandelt, 24,25 Zehntel-Kubiccentimeter Mirbanöl.

Versuch II. 5 CC. eines käuflichen (für die Seifenindustrie bestimmten, äusserst wohlfeilen) Bittermandelöles ergaben 29,2 Zehntel-Kubiccentimeter (mithin ungefähr 60 Proc.) Zusatz.

Würzburg, den 14. Dec. 1866.

Prüfung des Chinins auf Salicin.

Von

Eduard Parrot.

Um Salicin im Chinin nachzuweisen, bediente man sich seither der concentrirten Schwefelsäure, welche eine intensiv rothe Färbung hervorbringt. Dem Saliretin *) und dem Saligenin **) kommt jedoch dieselbe Reaction zu.

Charakteristisch für Saligenin ist die intensive Blaufärbung, welche auf Zusatz einer Eisenchloridlösung zu einer Saligeninlösung ***) entsteht.

---

*) Gmelin's Handbuch d. Chemie 4. Aufl., Bd. VI, p. 179.

**) Ebendaselbst p. 181.

***) Ebendaselbst p. 180.

Wenn das zu untersuchende Chinin mindestens 3 Proc. Salicin enthält, so bewirkt concentrirte Schwefelsäure noch eine deutliche Reaction.

Mit der jetzt zu beschreibenden Methode, welche sich darauf gründet, dass Salicin *) wie auch Saligenin **) durch Einwirkung von $KO, 2CrO_3$ und SO_3,HO in salicylige Säure übergeführt werden, ist man jedoch im Stande noch $1/2$ Proc. Salicin im Chinin nachzuweisen. Hierzu ist aber eine Menge von 1,0 Grm. des betreffenden Chinins zur Untersuchung nöthig. Behufs der Prüfung bereite man sich eine vollständig concentrirte Lösung von $KO,2CrO_3$ und eine verdünnte Schwefelsäure von 1 Volumtheil concentrirter SO_3 auf 4 Volumtheile destillirten Wassers und verfahre also:

1 Grm. oder auch nur 0,5 Grm. des zu prüfenden Chinins gebe man in eine kleine Retorte, setze etwas Wasser zu, dann 2 CC. der verdünnten Schwefelsäure und 4 CC. der Lösung von $KO, 2 CrO_3$ und erhitze.

Die übergehenden Dämpfe leite man in ein gut gekühltes Kölbchen, in welchem sich nur wenig destillirtes Wasser als Vorlage befindet.

Bei angegebener kleiner Flüssigkeitsmenge in der Retorte genügt ein eine Minute langes Kochen, um das Salicin in Salicyligesäure umzuwandeln und diese der Vorlage zuzuführen.

Nachdem man das Destillat im Kölbchen gut umgeschüttelt hat, um etwa vorhandene Dämpfe zu condensiren, setzt man der Flüssigkeit einen Tropfen einer neutralen Eisenchloridlösung zu.

War das Chinin mit Salicin verfälscht, so wird eine mehr oder weniger intensiv violette Färbung eintreten.

Es ist hauptsächlich bei der Destillation darauf zu achten, dass keine Schwefelsäure mit in die Vorlage übergerissen werde, da sonst auch bei Gegenwart von salicyliger Säure die Reaction mit Fe_2Cl_3 nicht eintritt.

A. Dollfuss ***) gibt an, dass Wasser, welches $1/572000$ Eisenchlorid enthalte, noch durch salicylige Säure violett gefärbt werde.

Würzburg, im Juli 1866.

---

*) Gmelin's Handbuch d. Chemie 4. Aufl., Bd. VI, p. 182 (Piria).

**) Ebendaselbst p. 180.

***) Ebendaselbst p. 190.



Ueber den Nachweis freier Säure in der schwefelsauren Thonerde und anderen im neutralen Zustande sauer reagirenden Salzen.

Von

W. Stein.

Für die Papierfabrikanten ist es wichtig, zu wissen, ob die von ihnen benutzte schwefelsaure Thonerde neutral ist oder nicht. Zur Erkennung der freien Säure in diesen und ähnlichen Fällen sind folgende Mittel bereits vorgeschlagen worden:

1) von H. Rose, Aufnahme der freien Säure durch Alkohol, sofern das neutrale Salz in letzterem unlöslich ist, oder durch kohlensauren Baryt, sofern die Base des neutralen Salzes durch diesen nicht ausgefällt wird;
2) von Erlenmeyer und Lewinstein, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche durch neutrale schwefelsaure Thonerde so zersetzt wird, dass eine neutral reagirende Flüssigkeit entsteht;
3) von Luckow, (speciell für Alaun) Cochenilletinctur, welche mit neutralem Alaun bläulichroth, mit solchem, welcher freie Säure enthält, orange gefärbt wird;
4) von mir, unterschwefligsaures Natron oder metallisches Zink.

Die Mittel unter 1) sind hier aus naheliegenden Gründen nicht anwendbar. Cochenilletinctur fand ich unbrauchbar, weil sie auf eine saure Lösung von schwefelsaurer Thonerde nicht ganz so wie auf eine solche von Alaun wirkte, vielmehr erstere nur entschieden orange färbte. Die von mir vorgeschlagenen Mittel entsprechen ebensowenig allen Anforderungen; nur das Erlenmeyer'sche Mittel ist, richtig angewendet, vollkommen zuverlässig. Seine Anwendung setzt jedoch voraus, dass es frisch gefällt, sorgfältigst ausgewaschen und im Ueberschuss vorhanden sei. Diess ist umständlich und jedenfalls für minder Geübte nicht leicht. Dagegen habe ich mich überzeugt, dass das Thonerdeultramarin für den Zweck vollkommen geeignet ist und nicht bloss bei schwefelsaurer Thonerde, sondern überhaupt bei schwefelsauren und selbst bei Salzen mit anderen Säuren angewendet werden kann. Die bekannte Entfärbung, welche es durch Säuren erleidet, ist, wie ich glaube, für technische Zwecke unter allen Umständen, für

wissenschaftliche Untersuchungen bei Anwendung eines ganz blassen Ultramarinpapiers hinreichend empfindlich, wie die anzuführenden Versuche erweisen werden.

Herr Pütter, welcher in der Papierfabrikation beschäftigt ist und zur Ausführung von Versuchen durch mich veranlasst worden war, stellte zu diesem Zwecke ein dunkleres und ein blasses ungeleimtes Ultramarinpapier her von der Farbentiefe, wie man sie bei dunklem und blassem Lackmuspapier gewöhnt ist. Kleine Stücke dieses Papiers wurden in Porzellanschälchen eingelegt, ein Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf die Mitte des Papierstücks gebracht und bei den zu erwähnenden quantitativen Versuchen mit einem Uhrglas überdeckt, um Verdunstung zu verhüten.

Zuerst wurde vollkommen neutraler Thonerdealaun hergestellt und die Gewissheit erlangt, dass die Lösung desselben, selbst beim Eintrocknen auf dem Papiere, dessen Farbe nicht veränderte. Sodann prüfte man Schwefelsäure von verschiedenem Verdünnungsgrade und fand bei

1	Th.	wasserfr.	Säure	in	125	Th.	augenblickliche		Entfärbung.
1	»	»	»	»	625	»	sehr schnelle		»
1	»	»	»	»	2500	»	nach 2	Minuten	»
1	»	»	»	»	5000	»	» 4	»	»
1	»	»	»	»	10000	»	» 15	»	»

Die letzte Verdünnung wirkte übrigens auf das dunklere Papier nicht mehr ein. — Neutrale schwefelsaure Thonerde suchte man auf die Weise darzustellen, dass man die concentrirte Lösung einer sehr reinen käuflichen in absoluten Alkohol goss, filtrirte, durch Aspiration auf dem Filter abtrocknete, wieder in Wasser löste und fällte, und diess zum drittenmale wiederholte. Die Lösung dieser schwefelsauren Thonerde bleichte das blasse Ultramarinpapier erst nach halbstündiger Berührung, sie gab aber auch mit dem Erlenmeyer'schen Mittel noch freie Säure zu erkennen. Desshalb wurde ihre Lösung nun mit frisch gefälltem Thonerdehydrat zusammengerührt, erwärmt und einige Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde Ultramarinpapier nicht mehr davon verändert und das Erlenmeyer'sche Mittel zeigte keine freie Säure mehr an. Dieser Versuch beweist, dass blasses Ultramarinpapier dem letzteren an Empfindlichkeit nicht nachsteht.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch einige Versuche mit Zucker angestellt, der bekanntlich zur Ermittlung freier Schwefelsäure im Essig sehr brauchbar ist. Es fand sich jedoch, dass er auch durch neutrale schwefelsaure Thonerde beim Abdampfen bis zur Trockne braungelb ge-

färbt wird. Ist nun diese Färbung auch etwas verschieden von der durch freie Säure bewirkten, so kann sie doch zu Täuschung veranlassen und desshalb der Zucker für den vorliegenden Fall nicht empfohlen werden.

Den besprochenen Thonerdesalzen gleich verhielten sich vollkommen neutrales schwefelsaures Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd. Die Versuche mit schwefelsauren Monoxydsalzen noch weiter auszudehnen, schien hiernach überflüssig. Dagegen wurde noch salpetersaures Bleioxyd und Brechweinstein geprüft, die sich den vorhergehenden in ihrem Verhalten anschliessen, während schwefelsaures Eisenoxyd, wie auch Eisenchlorid, deren Lösung durch Zusatz von Ammoniak bis zu bleibender Fällung vollständig neutral gemacht worden war, das Ultramarinpapier bleichten. Das Eisenoxyd, bez. Chlorid scheint demnach als solches den blaufärbenden Bestandtheil des Ultramarins zu zersetzen.

Weit schwächer als Schwefelsäure wirkten Salpetersäure und Salzsäure auf das Ultramarinpapier. Erstere war nämlich bei einer Verdünnung von 1 : 4000; letztere bei einer solchen von 1 : 1000 nicht mehr wirksam.

Schliesslich wurde auch das Cyanin in Form von blassblauem Papiere auf sein Verhalten geprüft und gefunden, dass es sich dem Lackmus analog verhält. Das Papier wurde nämlich von der Lösung neutralen Alauns, Zink- und Eisenvitriols gebleicht. Die Lösungen waren mit frisch ausgekochtem destillirtem Wasser dargestellt, doch bleibt dessenungeachtet bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Cyanins zweifelhaft, ob die Wirkung den neutralen Salzen als solchen zukommt, oder von einer durch andere Mittel nicht nachweisbaren Säurespur herrührte.

Ueber Erkennung freien Alkalis in den Seifen und andern alkalisch reagirenden Salzen.

Von

Demselben.

Zur Erkennung freien Alkalis in den gewöhnlichen Seifen schlug meines Wissens Stas zuerst das Calomel vor, welches, mit der Lösung einer solchen zusammengerieben, bei Gegenwart von freiem Alkali so zersetzt wird, dass sich schwarzes Quecksilberoxydul abscheidet. Die Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Calomels habe ich in mehrfacher Beziehung bequemer gefunden. Zunächst lässt sich dasselbe in Lösung verwenden und wenn man will, kann man die Seife, ohne sie zu lösen, prüfen, indem man sie auf einem frischen Schnitte mit jener Lösung befeuchtet.

Auch essigsaure Alkalien, phosphorsaures Natron und im Allgemeinen wohl alle Salze, deren Säure mit Quecksilberoxyd nicht ein gefärbtes unlösliches Salz bildet, lassen sich auf freies Alkali mit Quecksilberchlorid prüfen. Die Empfindlichkeit desselben ist jedoch nicht sehr bedeutend, denn eine Kalilösung, welche in 1666 Theilen 1 Theil KO enthielt, wirkte darauf nicht mehr ein; ebenso verhielt sich eine Lösung von kohlensaurem Natron, welche in 1200 Theilen einen Theil wasserfreies Salz enthielt. Die Gegenwart sehr grosser Mengen von Chlorkalium bewirkt, dass anstatt eines rothen ein weisser Niederschlag, bez. Trübung entsteht. Auch zur Auffindung freien Alkalis in der Harzseife, wie sie von den Papierfabriken benutzt wird, eignet es sich nicht. Für diesen Fall hat aber Herr Naschold, Assistent am polytechn. Laboratorium, das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul als anwendbar erkannt und dieses ist sogar weit empfindlicher als das Quecksilberchlorid. In einer Kalilösung, welche in 3332 Theilen einen Theil wasserfreies Kali enthielt, brachte es noch einen sehr deutlich wahrnehmbaren Niederschlag von Quecksilberoxydul hervor. Dagegen erwies es sich unbrauchbar bei phosphorsaurem Natron und bei Gegenwart von sehr grossen Mengen Chlorkaliums.

Mittheilungen aus dem technisch- und agrikulturchemischen Laboratorium in Breslau.

Von

Dr. Ernst Dietrich.

(Hierzu Tafel III.)

1. Die vollständige Zersetzung des Harnstoffes durch unterbromigsaures Natron und die hierauf begründete Bestimmung des Stickstoffes im Harnstoff auf gasvolumetrischem Wege ohne vorherige Verbrennung mit Natronkalk.

In meiner letzten in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung zeigte ich, wie es mit Hülfe meines Gasapparates gelingt durch Einwirkung von bromirtem unterchlorigsaurem Natron ammoniakhaltige Verbindungen zu zersetzen und das entbundene Stickgas zu messen. Da es immer von ausserordentlicher Tragweite für die schnelle Ausführung von Stickstoffbestimmungen und auch von hohem wissenschaftlichen Interesse ist, nicht nur Ammoniakverbindungen, sondern auch andere stickstoffhaltige Substanzen in ähnlicher Weise analysiren zu können, so hatte ich mich schon seit längerer Zeit nach dem Vorgange von Knop und Wolf mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Ich bin erfreut mittheilen zu können, dass es mir gelungen ist den Harnstoff vollständig in dieser Weise zu analysiren, während es mir allerdings unmöglich gewesen ist, die Harnsäure vollständig zu zersetzen.

Da Knop bei der Zersetzung des Harnstoffes in seinem Azotometer aus 0,1 Grm. Harnstoff 26 CC. Gas bei 10° C., also 31,5 Proc. Stickstoff erhielt, in einem anderen Falle 41,2 Proc. und Wolf nur 22,10 Proc. Stickstoff, so war es sehr denkbar, dass die Concentration der Lauge, der wechselnde Gehalt an Brom, die grössere oder geringere Alkalität die Resultate beeinflusste.

Ich stellte mir eine Zersetzungsflüssigkeit auf folgende Weise dar: Zu zwei Volumen Wasser wurde 1 Volumen Natronlauge von 1,36 spec. Gew. gegeben. Zu 50 CC. dieser Flüssigkeit wurden gegen 2 CC. Brom gegeben, so dass die Flüssigkeit eine tief citronengelbe Farbe annahm.

Diese 50 CC. dienten immer zu je einer Zersetzung.

150 Milligrm. Harnstoff wurden in das kleine Gläschen gebracht (siehe die früheren Abhandlungen über die gasvolumetrische Analyse)

und 50 CC. einer in oben angegebener Weise bereiteten Bromlauge zugesetzt und wie gewöhnlich bei der gasvolumetrischen Analyse verfahren.

Entwickelt wurden	59,6 CC.
Absorbirt	1,48 »
	61,08 CC.

Barometerstand 758 Mm. Temp. 19° C.

1 CC. Stickgas = 1,1464 Milligrm.

61,08 × 1,1464 = 70,02 Milligrm., also 46,66 Proc. Stickstoff.

Die Rechnung erfordert gleichfalls 46,66 Proc. Stickstoff.

Bei einer zweiten Prüfung mit demselben Gewicht Harnstoff nämlich 150 Milligrm. entwickelten sich 59,5 CC. Stickstoff.

Ferner wurden 200 Milligrm. Harnstoff in derselben Weise zersetzt.

Entwickelt wurden	79,8 CC.
Absorbirt	1,68 »
	81,48 CC.

Barometerstand 758 Mm. Temp. 19° C.

81,48 × 1,1464 = 93,408 Milligrm. = 46,70 Proc. Stickstoff.

Die Entwickelung verläuft ebenso rasch, wie die bei der Zersetzung von Ammonsalz durch bromirtes unterchlorigsaures Natron. Abgelesen wurde bald nach der Entwickelung und als Correction für die Absorption wurde die bereits bei Ammonsalzen gegebene Absorptionstabelle benutzt. Es wird aber jedenfalls bei diesen Bestimmungen von der in der angegebenen Weise bereiteten Entwickelungsflüssigkeit mehr absorbirt, denn es zeigte sich, dass bei einer Entwickelung von circa 80 CC. Stickgas durch längere Abkühlung das Volumen sich noch um 2 CC. vermindert. Da man jedoch, wie die Versuche zeigen, bei augenblicklicher Ablesung und bei Zugrundelegung der von mir im vorigen Aufsatze mitgetheilten Absorptionstabelle richtige Zahlen erhält, so hielt ich es für überflüssig, eine besondere Absorptionstabelle für einen so vereinzelten Fall, wie die Harnstoffbestimmung ist, anzufertigen.

Die Zersetzung gelingt auch bei Anwendung von starkem unterchlorigsaurem Natron, wenn diess nur bis zur tief citronengelben Farbe bromirt und stark alkalisch ist. Die Verwendung des Broms ist keine so kostspielige, da es immer wieder benutzt werden kann. In eine geräumige Flasche fülle ich ein Gemenge von Chlorkalk mit kohlensaurem Natron und giesse hierauf nach beendeter Analyse die Entwickelungsflüssigkeiten; auf diese Weise regenerirt sich das Brom wieder und hat man z. B. einen Liter Zersetzungsflüssigkeit verbraucht, so hat

man nur nöthig die Flüssigkeit von dem Bodensatz abzudekantiren, um sofort wieder mit frischer Lauge versehen zu sein.

Knop wendete zu seinen Versuchen erwärmte Bleichflüssigkeit an, bei den von mir hier angegebenen Zersetzungen ist eine Erwärmung nicht nöthig.

Ein bedeutender Schritt weiter in der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen wäre gemacht.

Hoffentlich werden auch andere Substanzen, namentlich solche, die bei technischen Untersuchungen häufiger vorkommen, dieser oder einer ähnlichen Zersetzung keinen Widerstand leisten, so dass vielleicht in manchen Fällen die umständliche Verbrennung mit Natronkalk vermieden werden könnte.

2. Beitrag zur Bodenanalyse und Beschreibung eines neuen Schlämmapparates.

In dem dritten Jahrgange dieser Zeitschrift Seite 85 befindet sich ein Entwurf zur Bodenanalyse, mitgetheilt von Prof. Dr. Emil Wolff und begutachtet von den Commissionsmitgliedern der Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker. Indem ich im Wesentlichen mit den an diesem Orte gegebenen Ausführungen vollständig mich im Einklang befinde, kann ich doch nicht umhin, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand, sowie die Methoden, nach welchen ich arbeite, hier zu veröffentlichen.

Was den chemischen Theil der Untersuchungen anlangt, so verfahre ich im Wesentlichen nach den von Heinrich Rose in seinem „Traité complet de chimie analytique,“ angegebenen Methoden. Die auf irgend eine Weise bereitete Bodenlösung, (ich gebe der heissen Salzsäure als Lösungsmittel den Vorzug), wird durch Einleitung von Chlorgas oxydirt, kalt mit Ammoniak gefällt, erhitzt bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, filtrirt, das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, die Magnesia, nach vorhergegangenem bedeutendem Einengen durch Verdampfung, mit neutralem kohlensaurem Ammon nach Schaffgotsch's Methode gefällt und im Filtrat die Alkalien auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der Ammoniakniederschlag wird mit Salzsäure gelöst, erwärmt, mit essigsaurem Natron Eisenoxyd und Thonerde gefällt, das Mangan im Filtrat mit bromirtem unterchlorigsaurem Natron oder mit Chlor gefällt, im Filtrat etwaiger Kalk als oxalsaurer niedergeschlagen und Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia bestimmt.

Die Phosphorsäurebestimmung lässt sich nach den Ausführungen von R. Fresenius im dritten Jahrgange dieser Zeitschrift S. 446 mittelst molybdänsauren Ammoniaks, nachherigem Auflösen des Niederschlags in Ammoniak und Fällen mit Magnesialösung mit genügender Genauigkeit ausführen.

Was die Bestimmung des Ammoniaks in der Ackererde anlangt, so neige ich mich zu der Ansicht, dass man bequemer zum Ziele gelangen könnte und ebenso richtige Resultate erhalten würde wie Knop, indem man einfach einen salzsauren Auszug der Erde im Wasserbade eindampft, den genau neutralisirten Rückstand mit bromirter Lauge zersetzt und das entbundene Stickgas in dem von mir beschriebenen Gasapparate misst. Man umgeht auf diese Weise den Uebelstand bedeutender Contractionen und die Fehlerquelle, welche durch die Sauerstoffaufnahme mancher Bodenarten, wenn sie mit Alkalien zusammenkommen, entsteht.

Die Bestimmung der löslichen Kieselerde ferner dürfte wohl jetzt von keinem Agriculturchemiker vernachlässigt werden, auch verdienen die Versuche Alexander Müllers in Stockholm, betreffend die Zersetzung der unlöslichen Theile der Ackererde mit Phosphorsäure und die darauf basirende Quarzbestimmung hohe Beachtung *).

Auch sollte künftig die Fähigkeit des Bodens Ammoniak zu absorbiren nicht ausser Betracht gelassen werden. Es steht jedenfalls fest, dass der Boden nicht allein durch den Regen die nöthige Stickstoffmenge erhält, sondern dass eine fortwährende directe Beziehung des Bodens zur Atmosphäre stattfindet. Leider fehlt es bis jetzt an einem praktischen bequem zu handhabenden Apparate hierzu.

Nachdem ich so in einigen Umrissen meine Ansichten über den chemischen Theil der Bodenanalyse entwickelt habe, wende ich mich zu dem mechanischen Theile derselben, bei welchem ich mich hier wesentlich auf die Beschreibung eines neuen Schlämmapparates beschränke, der bedeutende Vortheile vor den früher zu diesem Zwecke angewendeten darbietet.

Schon vor circa 2 1/2 Jahren, als ich die Unzulänglichkeit des Schulze'schen Schlämmverfahrens in dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Akademie Proskau kennen lernte, stellte ich einige Versuche an, welche die Anwendbarkeit des von mir zu Grunde gelegten Principes bewiesen. Andere Beschäftigungen jedoch setzten der

---

*) Siehe diese Zeitschrift im zweiten Berichte über „specielle analytische Methoden.“ Abtheil. 1.



weiteren Ausführung momentan ein Ziel; so kam es, dass ehe noch ein Apparat nach dem neuen Systeme construirt war, der Nöbel'sche Apparat, der zum Theil auf demselben Princip beruht, nämlich auf der Translocation der Gemengtheile der Ackererde durch einen Wasserstrom, in einem System von verschieden grossen, geschlossenen, bei Nöbel birnförmigen, Gefässen (siehe diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 90) die Runde in den landwirthschaftlichen Laboratorien machte. Erst als ich das Unzureichende des Nöbel'schen Apparates, betreffend die Ungleichmässigkeit des Korns, der Berücksichtigung der Zeit bei dem Verfahren, die Schwierigkeit des Entleerens und Reinigens genauer kennen lernte, kehrte ich zu meiner ursprünglichen Idee zurück und construirte nach mannichfachen Proben den hier zu beschreibenden Schlämmapparat.

Während bei dem Nöbel'schen Schlämmapparat der Druck durch allmähliches Ausfliessen des Wassers im Druckreservoir geringer wird, wurde diess bei Anwendung des neuen Apparates vollständig verworfen und das Princip des constanten Drucks aufrecht erhalten.

Nach vielen Versuchen wurde der constante Druck von 1 Meter als der geeignetste gehalten.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem System von vier verschieden weiten, verschieden langen und verschieden gegen die Horizontale geneigten Röhren, durch welche ein Strom Wasser unter dem constanten Druck von 1 Meter in der Weise fliesst, dass die Gemengtheile je nach ihrer Grösse und Beschaffenheit von dem kleinsten lothrechtstehenden Rohre nacheinander durch immer längere, weitere und geneigtere Röhren gelangen, in denen sich je eine durch ihre Grösse und Korn bestimmt charakterisirte Sandart ablagert.

Der Apparat (siehe Taf. III) besteht aus folgenden Theilen:

Röhre I. Länge 17 Cent.
Weite 2,8 »
Neigung gegen die Horizontale 90°.

Röhre II. Länge 34 Cent.
Weite 4 »
Neigung gegen die Horizontale 67,5°.

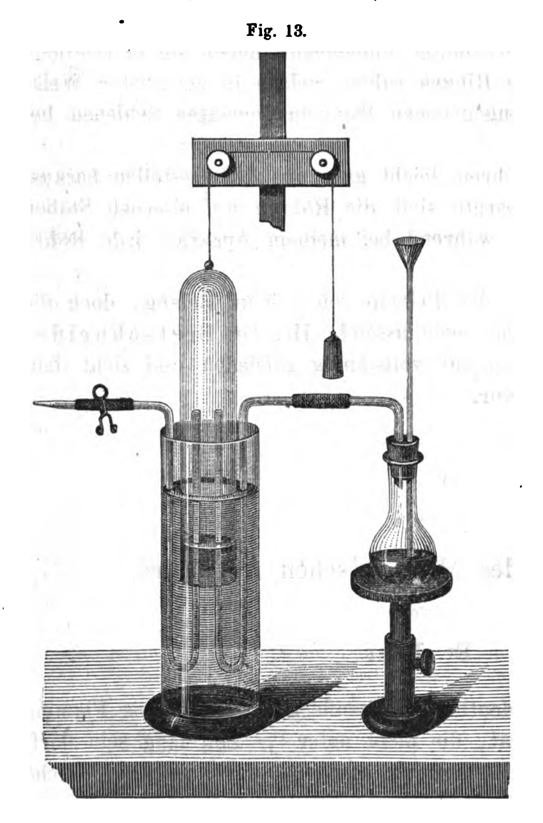
Röhre III. Länge 51 Cent.
Weite 5,2 »
Neigung gegen die Horizontale 45°.

Röhre IV. Länge 68 Cent.
Weite 6,4 »
Neigung gegen die Horizontale 22,5°.

bespritzt und bedunstet, und wenn die Entwicklung wieder schwächer wird, ist gewöhnlich alles Arsen niedergeschlagen und die Erscheinung versagt. Man hat demnach für den günstigen Verlauf der Arbeit nur eine kurze Zeit. Die nachherige schwache Entwicklung ist nutzlos und wegen ihres Arsengehaltes unangenehm.

Um alle diese Uebelstände zu beseitigen, habe ich den Marsh'schen Apparat*) mit einem kleinen Gasometer versehen, der nöthigenfalls aus einer weiten Glasröhre hergestellt werden kann. Eine cylindrische Glocke mit Knopf von 1 bis 1 1/2 Zoll Durchmesser und ein entsprechendes Becherglas können nach Anleitung von Fig. 13 leicht dazu verwendet werden. Das Gasometer wird von einem Gegengewichte, welches über 2 Rollen an einem beliebigen, in der Zeichnung nur angedeuteten Gestelle sich bewegt, gerade geführt. Das Gegengewicht ist so leicht, dass das Gasometer noch einen inneren Ueberdruck von etwa 1 bis 1 1/2 Zoll Wasser hat. Zu diesem Zwecke ist es gut, wenn das Gasometer aus etwas starkem Glase besteht, oder es wird am Boden mit einem Bleiring beschwert.

Fig. 13.



Die Entwicklungsflasche ist absichtlich

*) Ich glaube hier daran erinnern zu müssen, dass der ursprüngliche, von Marsh empfohlene Apparat (Edinburgh new philos. journ. Octob. 1836, — Duflos und Hirsch „das Arsenik", Breslau bei Hirt 1842) auch ein Gasreservoir und einen Hahn hat. R. F.

sehr klein genommen, um nicht mit einer zu grossen Zinkfläche zu wirken. Man bringt das Zink und die Schwefelsäure hinein und lässt das Gasometer zum Probeversuch einmal halb aufsteigen. Sodann öffnet man den Hahn, entzündet das Gas, und macht die Probe auf Abwesenheit von Arsen in den Stoffen. Man giesst nun die Probeflüssigkeit ein und lässt das Gasometer wieder aufsteigen, wo man dann den entscheidenden Versuch macht. Während die Flamme brennt und das Gas ausströmt, geht die Entwicklung ruhig weiter. Die Vorzüge des Verfahrens bestehen darin, dass man keine Spur Gas verliert, weil es sogleich entzündbar ist, dass das Gas durch Abkühlung von allem überflüssigen Wasser befreit ist, die Flamme niemals verlöscht, immer gleich gross bleibt und sehr schöne Spiegel gibt.

Die Rollen, worüber die Schnur lauft, müssen sehr leicht und sicher gehen, damit kein ruckweises Sinken des Gasometers eintritt. Ein gläserner Hahn statt des Quetschhahns ist sehr zu empfehlen, weil er die eine Hand frei macht. Sonst klemmt man den Quetschhahn mit einem Holzkeilchen auf. Die Zinkmenge nimmt man der Probeflüssigkeit entsprechend, immer aber viel kleiner als bei dem gewöhnlichen Verfahren.

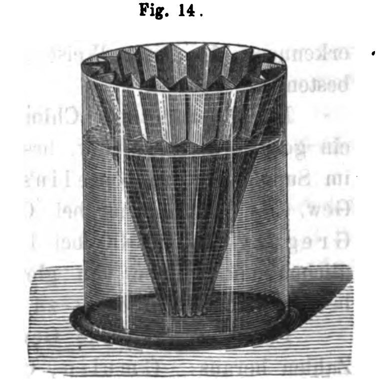
Einfacher Dialysator.

Von

Demselben.

Statt der mit Glas- und Guttapercharingen hergestellten Dialysatoren dient sehr passend ein einfaches Sternfilter aus starkem Pergamentpapier (Fig. 14). Man feuchte das Papier auf beiden Seiten mittelst eines Schwammes leicht an, dass es biegsam werde, und bereite dann ein Sternfilter nach den Regeln der Kunst, wobei man nur zu achten hat, dass die in die Spitze auslaufenden Falten nicht so scharf eingefalzt werden, dass das Papier dort durch-

Fig. 14.



breche. Das Filtrum stelle man in ein geradwandiges Becherglas von gleicher Höhe und fülle beide Flüssigkeiten fast gleichzeitig ein, indem man mit dem äusseren Wasser anfängt. Das Filtrum biegt sich nur wenig ein, wenn es aus starkem Papier besteht. Die erste dialysirte Flüssigkeit kann man mit einer Pipette oder einem kleinen Glasheber abziehen und das äussere Wasser erneuern.

Wegen den Falten hat kein dialytischer Apparat eine so grosse wirksame Fläche in einem so kleinen Raum. Man kann das Filtrum mit seinem Inhalt aus dem Becherglase ausheben.

Ueber das specifische Gewicht des Amylums.

Von

Dr. Flückiger in Bern.

Diese Zeitschrift (Bd. II, p. 98) berichtete über ein einfaches Verfahren zur Ausmittelung von Verfälschungen des Mehles, welches ich in der Schweiz. Zeitschrift für Pharm. 1862, p. 136, ausführlicher mitgetheilt hatte. Es beruht darauf, dass nach dem Schütteln des Mehles mit Chloroform schwerere Stoffe, zumal anorganische, sich absetzen, die eigentlichen Mehlbestandtheile aber aufschwimmen. Ich will hier noch beifügen, dass diese so rasch zum Ziele führende Prüfung sehr zweckmässig durch Anwendung von Aetzlauge oder von Malzauszug ergänzt werden kann, indem beide Reagentien rasche Lösung des Amylums und des Klebers bewirken. Die Flüssigkeit lässt dann leicht die verschiedenartigsten Einmengungen, oft schon durch die Färbung, erkennen. In dieser Weise combinirt, gewährt die Untersuchung die besten Aufschlüsse.

Das Schütteln mit Chloroform setzt voraus, dass das Stärkemehl ein geringeres spec. Gew. besitze, als ersteres. Wir sehen nun z. B. im Supplement. zu Gmelin's Handb. d. org. Chem. (I. 35) das spec. Gew. des Chloroforms bei 0° nach Pierre zu 1,5252 angegeben. Gregory fand 1,500 bei 15° C.; ich erhielt 1,507 bei 17° C. verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur. Die meisten Angaben bewegen sich, wohl etwas zu niedrig, in der Nähe von 1,49.

Für das specifische Gewicht des Amylums greifen wir folgende Zahlen heraus: Gmelin, Org. Chem. IV. 537 nach Payen 1,505

bei 19° C. Handwörterbuch von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Artikel Stärkemehl: 1,53. Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXV, p. 38, fand vermittelst des Volumenometers die hohe Zahl 1,560 und eine in gleicher Weise offenbar sehr sorgfältig ausgeführte Bestimmung, welche wir Dietrich verdanken (diese Zeitschrift V. pag. 51) ergab 1,53.

Alle diese Zahlen entbehren näherer Angaben über die Beschaffenheit und Abstammung des Stärkemehles; es geht aber daraus hervor, dass ziemlich allgemein das spec. Gew. des letzteren für beträchtlicher gilt als das des Chloroforms und es scheint, dass ich nicht viele Genossen habe, wenn ich, wie schon vor 4 Jahren, heute wieder das Gegentheil behaupte. Es ist leicht genug sich zu überzeugen, dass Amylum auf Chloroform schwimmt.

Durch die erwähnten Angaben so ausgezeichneter Forscher zu nochmaliger Prüfung des Gegenstandes aufgefordert, wählte ich zunächst ein Pfeilwurzelstärkemehl (Arrow-root) von vorzüglicher Reinheit, welches der verstorbene Botaniker Zollinger auf Java aus Maranta indica gewonnen und mir direct zugesandt hatte. Das Mikroskop lässt darin keine fremdartigen Dinge erkennen; die mehr oder weniger regelmässig kugeligen Körnchen messen 7 bis 50 Mikromillimeter (unter Petroleum gemessen) und geben, lufttrocken genommen, 0,62 Proc. Asche. Bei 100° C. verlieren sie 13,3 Proc. Wasser. Wird dieses Mehl mit Chloroform geschüttelt, so erhebt es sich alsbald an die Oberfläche und sinkt auch bei höherer Temperatur nicht unter, selbst dann nicht, wenn der Versuch tagelang bei 100° in geschlossener Röhre fortgesetzt wird.

Da die Körner des Arrow-root-Mehles nur von mittlerer Grösse sind, so verglich ich auch einige der grössten Formen der Stärke, welche es gibt, z. B. die mehr als doppelt so grossen Körner der Colombowurzel, der Zittwerwurzel (Zedoaria) und endlich die 7 bis über 100 Mikromillimeter erreichende Stärke der Kartoffel, letztere in einer sehr schönen käuflichen Sorte von 17,35 Proc. Wassergehalt, deren Reinheit das Mikroskop erwiesen hatte. Alle diese Formen des Stärkemehles zeigten sich leichter als Chloroform.

Es muss daher angenommen werden, dass diess überhaupt bei dem Amylum, ganz abgesehen von der Grösse seiner Körner, der Fall ist. Bei ihrer Vielgestaltigkeit dürfte immerhin die Möglichkeit von Ausnahmen vorerst noch nicht bestimmt zu bestreiten sein. Das sehr kleine Stärkemehl des Wurzelstockes von Polystichum filix mas z. B. schien mir theilweise wenigstens schwerer zu sein.

Es ist bekannt, dass das Amylum mit ziemlicher Kraft Wasser zurückhält und dass die Verjagung sowohl, als der Zutritt desselben von Einfluss auf die Raumerfüllung der Stärkekörner sind. Ich erinnere an Nägeli's Beobachtungen in seinem grossen Werke über die Stärkekörner (Zürich 1858), z. B. pag. 51: „Die Stärkekörner sind im „frischen Zustande mit Wasser durchdrungen, welches durchschnittlich „$^2/_5$ bis $^1/_2$ ihres Gesammtgewichtes ausmachen möchte. In lufttrocke- „nem Zustande haben sie davon so viel verloren, dass sie noch fast „$^1/_5$ ihres Gewichtes Wasser enthalten. Ihr Volum hat sich in ent- „sprechendem Maasse geändert. Mit Wasser in Berührung nehmen sie „wieder annähernd eine gleiche Menge davon auf und vergrössern sich „auf das ursprüngliche Volum".

Durch Bloch*) ist hierauf sogar ein eigenes Instrument, das Feculometer, gegründet worden, um den Wassergehalt der käuflichen Stärke zu bestimmen.

Wenn mit der Einlagerung von Wasser somit eine Volumzunahme stattfindet, so muss auch das Entweichen desselben umgekehrt eine beträchtliche Zunahme der Dichtigkeit veranlassen. In der That, wenn dieselben Proben von Stärke längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden, so sinken sie nachher sogleich und dauernd in Chloroform. Das Mikroskop thut dar, dass die Körner hierbei durchaus keine Quellung erlitten haben und sie erlangen auch an der Luft sehr rasch wieder die Fähigkeit auf Chloroform zu schwimmen.

Um den Betrag der Dichtigkeitszunahme bei der Entwässerung kennen zu lernen und zugleich auch den Beweis zu führen, dass die Luft keinen Einfluss darauf ausübt, wurde das Chloroform verlassen, und das weit leichtere und schwer verdampfende käufliche Petroleum vorgezogen. Zu den Wägungen diente ein Kölbchen mit langem engem Halse, welches bis zu einem bestimmten Striche bei 17 bis 18° C. 13,8075 Grm. Wasser und 11,1517 Grm. Petroleum zu fassen vermochte. Wurde lufttrockenes Stärkemehl, jeweilen 0,6 bis 1 Gramm, gewogen, so schüttelte ich dasselbe zuvor mit dem auf 50 bis 60° erwärmten Petroleum durch, bis sich keine Luftblasen mehr entwickelten und gab dem Kölbchen Zeit zum Erkalten. Ein Gegenversuch lehrte, dass bei dieser Erwärmung des Petroleums kein Wasser aus dem Stärkemehl wegging. Es ergab sich das spec. Gew.

---

*) Compt. rend. XXXIX, p. 969.

der Arrow-root-Stärke lufttrocken = 1,5045;
bei 100° getrocknet = 1,5648;
der Kartoffel-Stärke lufttrocken = 1,5029;
bei 100° getrocknet = 1,6330.

Man ersieht, dass bei der letzteren die Dichtigkeitszunahme doppelt so gross ist wie bei Arrow-root, und leicht möchte die Prüfung verschiedener Formen des Amylums noch andere Verhältnisse ergeben, da ja nicht nur die Einlagerung oder Entfernung des leichteren Wassers ins Spiel kömmt, sondern auch die Elasticität der Schichten, woraus das Stärkekorn gebaut ist. Es ist bemerkenswerth, dass eine Quellung derselben in geschlossener Röhre bei 100° in Chloroform erst nach sehr langer Zeit und nur in geringem Maasse einzutreten beginnt.

Es liegt ausser meiner Absicht, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen; doch sei es gestattet, darauf hinzuweisen, dass bei der Einlagerung des Wassers als Krystallwasser weit beträchtlichere Verminderung der Dichtigkeit stattfindet. Man vergleiche nur z. B. Anhydrit mit Gyps, wo doch auch bloss 21 Proc. Wasser eintreten. Bekanntlich ist die Discussion über den Zustand des Krystallwassers noch nicht geschlossen. Tissier nahm keine Volumänderung desselben an, während Buignet*) dessen Dichtigkeit in manchen Salzen höher als 1,2 berechnete.

Indessen ist es wohl kaum gerechtfertigt, in dieser Hinsicht Salze und Amylum zu vergleichen; näher liegt z. B. das Gummi, dessen gewöhnlich angenommenes spec. Gew. 1,3 ich ebenfalls aus dem gleichen Grunde, der oben bei der Stärke hervorgehoben worden, schon früher**) beanstandet hatte. Vollkommen farblose und reine Splitterchen des schönsten arabischen Gummis zeigten lufttrocken 1,487 spec. Gew., nach dem Verjagen ihrer 14 Proc. Wasser dagegen 1,525, verglichen mit Wasser von 15°.

Das Stärkemehl ist innerhalb gewisser Grenzen eine so vielgestaltige Substanz, dass die oben beigebrachten Zahlen unmöglich auf eine absolute Gültigkeit Anspruch haben. Sie zeigen jedoch, dass die gewöhnlichen Vorstellungen über die Dichtigkeitsverhältnisse der Stärke einer genaueren Fassung bedürfen, um der Wahrheit zu entsprechen.

Es ist diess namentlich auch in denjenigen Fällen von Wichtigkeit, wo man diese Momente zu quantitativen Ermittelungen oder wenigstens

---

*) Journ. de pharm. et de chim. 40 (1861), p. 338.

**) Schw. Zeitschr. f. Pharm. 1862, p. 136.

Abschätzungen benutzt, wobei ja nicht übersehen werden darf, dass die käufliche Stärke immer durch Wassergehalt leichter ist. Entwässertes Stärkemehl mit dem höheren spec. Gew. gibt es weder in der Natur noch im Handel.

Ueber die Untersuchungsmethoden der käuflichen Düngstoffe.

Von

F. Stohmann. *)

Es sind etwa zwei Jahre verflossen, als ich mich in dieser Zeitschr. Bd. III., S. 184, über die Bestimmung der Phosphorsäure aussprach und auf die Differenzen hinwies, welche häufig in den Resultaten der verschiedenen Analytiker gefunden werden. Fast auf demselben Standpunct, wie damals in Betreff der Bestimmung der Phosphorsäure, stehen wir jetzt in Betreff der Bestimmung des Kalis. Stimmt gegenwärtig die Analyse einer Lieferung nicht mit dem garantirten Gehalt, so muss jedesmal die „Methode" die Entschuldigung abgeben. Aus diesem Grunde habe ich die Methoden der Bestimmung des Kalis einer Prüfung unterzogen und darnach ein Verfahren ermittelt, nach welchem die Bestimmung des Kalis leicht und vollständige Sicherheit zu erzielen ist.

Die für landwirthschaftliche Zwecke von den Fabriken in Stassfurt in den Handel gebrachten Salze enthalten: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium, schwefelsaure Magnesia, schwefelsauren Kalk und Unlösliches (Sand, Magnesia, Eisenoxyd etc.) Zur Beurtheilung des Werthes ist in den seltensten Fällen eine vollständige Analyse erforderlich; meistens ist eine Bestimmung des Kalis genügend.

Die gewöhnlich angewandten Methoden bestehen nun: a. in einer Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum, Abscheidung der Magnesia durch Aetzbaryt, Präcipitation des Kalks und des überschüssig zugesetzten Baryts durch kohlensaures Ammoniak, Verdampfen und Glühen zur Verflüchtigung des Chlorammoniums und endlich Bestimmung des Kalis durch Platinchlorid.

---

*) Als Separatabdruck aus den „Landw. Versuchs-Stationen" vom Verfasser mitgetheilt.

Oder b.: die mit Chlorbaryum behandelte Flüssigkeit wird mit Oxalsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, die Chloride werden in Wasser gelöst, von der Magnesia abfiltrirt und dann erst das Kali als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

Beide Methoden umfassen daher eine Reihe von Filtrationen, verschiedene Niederschläge müssen ausgewaschen, die Flüssigkeit muss verdampft werden, der Rückstand ist zu glühen etc., — alles Operationen, die einerseits viel Zeit in Anspruch nehmen, andererseits aber ohne Ausnahme leicht zu Verlusten Veranlassung geben.

Um das Eindampfen zur Trockne, das Glühen des Rückstandes und die Wiederaufnahme in Wasser zu vermeiden, habe ich zuerst versucht Magnesia, Baryt und Kalk durch kohlensaures Natron zu fällen. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird zum vollen Sieden erhitzt, tropfenweise mit kohlensaurem Natron versetzt, so lange dieses noch einen Niederschlag hervorbringt, und dann gekocht, bis der anfangs sehr voluminöse Niederschlag dicht und körnig wird. Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen frei von Kali, wenn lange genug gekocht war. Die von den kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salzsäure vermischt, um das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron in Chlornatrium zu verwandeln, und dann mit der erforderlichen Menge Platinchlorid zur Trockne verdampft.

Diese Methode ist bereits einfacher, wie die vorigen, und gibt, wie ich zeigen werde, genaue Resultate. Sie ist jedoch noch einer bedeutenden Verbesserung fähig. Da die Doppelsalze des Platinchlorids mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlormagnesium sämmtlich in Alkohol löslich sind, so ist die Abscheidung der Erdsalze ganz unnöthig, und man kann nach Entfernung der Schwefelsäure sofort mit Platinchlorid behandeln.

Hiernach führe ich die Analysen jetzt folgendermaassen aus:

Etwa 10 Grm. des fein zerriebenen Salzes werden im Kolben mit etwa 300 CC. heissen Wassers übergossen, zum vollen Sieden erhitzt und nun, ohne dass man sich um das Unlösliche bekümmere, tropfenweis mit Chlorbaryum versetzt. Der schwefelsaure Baryt setzt sich fast augenblicklich ab, man kann daher durch vorsichtiges Eintröpfeln fast jeden Ueberschuss von Chlorbaryum vermeiden. Die Flüssigkeit wird nach dem Erkalten in eine Literflasche filtrirt und das Waschwasser des Kolbens zum Auswaschen des Niederschlags verwandt; gewöhnlich unterlasse ich aber selbst diese Filtration, da das Volum des Niederschlages so gering ist, dass es auf das Volum der Lösung fast ohne Einfluss ist; jedenfalls wird letzteres nicht so sehr dadurch verändert,

dass fehlerhafte Resultate dadurch entstehen könnten. Nachdem die Flüssigkeit genau bis auf 1000 CC. verdünnt ist, wird sie, wenn nöthig, durch ein faltiges Filter gegossen, und von diesem Filtrat werden 100 CC. (also entsprechend ca. 1 Grm Salz) mit einem abgemessenen Volum Platinchlorid, worin 2 Grm. metallisches Platin enthalten sind, vermischt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Alkohol von 80 Proc. übergossen, mit dem Glasstabe möglichst vertheilt und durch Decantation so lange gewaschen, bis die Flüssigkeit völlig farblos wird. Das Decantirte wird durch ein gewogenes und getrocknetes Filter gegossen, und schliesslich der Rest des Kaliumplatinchlorids hinzugebracht. Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° wird das Filter mit seinem Inhalt gewogen und nach dem Gewicht des Kaliumplatinchlorids das Kali berechnet.

Die Menge des angewandten Platins erscheint auf den ersten Blick sehr beträchtlich. Sie ist aber erforderlich, um sicher alle vorhandenen Chloride in das leicht lösliche Doppelsalz zu verwandeln. Da bei vorsichtigem Arbeiten keine Spur von Platin verloren geht, und da die Reduction des Platinsalmiaks ja ausserordentlich leicht ist, so kann dieser Materialverbrauch der Methode nicht zum Vorwurf gemacht werden.

Die vollständige Entfernung der Schwefelsäure ist bei der Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalks und der schwefelsauren Magnesia in Alkohol unbedingt erforderlich.

Folgende Versuche zeigen die Genauigkeit des Verfahrens:

2,0086 Grm. schwefelsaures Kali,
2,0146 „ schwefelsaure Magnesia (wasserfrei berechnet),
4,0518 „ Kochsalz

wurden in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum behandelt, filtrirt, und die Flüssigkeit auf 1000 CC. verdünnt. Davon wurden jedesmal 200 CC., worin also 1,615 Grm. Salze (entsprechend der ursprünglichen Form) mit 0,401 Grm. oder 24,83 Proc. schwefelsaurem Kali, zu folgenden Bestimmungen verwandt.

a. Methode mit Oxalsäure.

Gefunden 1,169 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,412 Grm. schwefelsaurem Kali = 25,51 Proc.

b. Methode mit kohlensaurem Natron.

Gefunden 1,111 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,396 Grm. schwefelsaurem Kali = 24,52 Proc.

c. Directe Bestimmung ohne Ausfällung der Erden.

Gefunden 1,114 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,397 Grm. schwefelsaurem Kali = 24,58 Proc.

Die letzte Methode gibt daher das Resultat bis auf — 0,004 Grm. resp. 0,25 Proc. schwefelsaures Kali genau, oder statt 100 schwefelsaurem Kali 99 Proc. Also ein Resultat, welches vollständig genügend ist. Will man den Fehler als constant annehmen und demgemäss eine Correction anbringen, so würde man zu jedem gefundenen Proc. noch 0,01 Proc. schwefelsaures Kali hinzuzuaddiren haben.

Halle, den 15. October 1866.

Ueber Aloin und eine neue Bereitungsweise desselben.

Von

Anton Orlowski in Neu-Alexandria (Pulawi).

Aloë, in der Medicin angewendet, besteht nach angestellten Arbeiten verschiedener Chemiker, als Smith, Stenhouse, Mulder, Robiquet, Schunck, Percira, Wiggers aus Aloin, Aloëtin, drei verschiedenen Arten Harz, Eiweiss, einem flüchtigen kristallinischen Körper, einer braunen Substanz, „Principe Pouce" genannt, humussaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, Gallussäure und Spuren von kohlensaurem Kali, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk. Von allen diesen Bestandtheilen ist das Aloin das wirksamste und wichtigste, welches durch Smith im Jahre 1850 aus der Gattung Aloë barbados ausgeschieden und später durch Stenhouse näher untersucht und beschrieben wurde.*)

Um Aloin darzustellen, bediente man sich bis jetzt in chemischen Laboratorien der Methode seines Entdeckers Smith; sie bestand darin, dass man den kalten wässrigen Auszug der Aloë barbados im luftverdünnten Raum abdampft und auskrystallisiren lässt. Abgesehen davon, dass eine solche Bereitungsweise durch das Abdampfen im luftverdünnten Raum mit Umständlichkeiten verbunden, so sind andern Theils die kalten wässrigen Auszüge unvollständig, wenngleich sie auch Harz zu-

---

*) Stenhouse 1851 Philos. Magaz. (3) XXXVII, p. 481, und Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXVII, p. 208.

rücklassen. Aloin ist bekanntlich nicht leicht löslich in kaltem Wasser und um es daher vollständig auszuziehen, ist es nöthig wiederholte Aufgüsse von frischem Wasser unter gleichzeitigem Umrühren anzuwenden, wobei das Aloin die Neigung hat, sich in einen braunen harzartigen Körper zu verwandeln, und nur durch das Abdampfen in luftverdünntem Raum ist es möglich zu verhindern, dass das in einer grossen Menge Flüssigkeit enthaltene Aloin der Zersetzung entgeht.

Durch längere ausführliche Arbeiten mit den verschiedenen Aloësorten und Aloin selbst, gelang es mir eine Bereitungsweise ausfindig zu machen, die sich besonders für pharmaceutische Laboratorien eignen dürfte, indem sie mit keinen Schwierigkeiten verbunden ist, eine grosse Ausbeute an Aloin liefert und somit dasselbe, der Medicin leicht zugänglich macht.

Diese Darstellungsweise gründet sich darauf, dass man die Aloë bei einer gewissen Temperatur mit einer gewissen Menge Wasser auszieht und die Flüssigkeit zur Abscheidung des Aloins der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Verfahren ist folgendes:

1 Theil Aloë hepatica, äusserlich gereinigt von den sie umgebenden Unreinigkeiten, die meistens von den inneren Theilen der Verpackung (tikwa genannt) herrühren, wird, nachdem sie zu Pulver zerrieben, mit 2 Theilen Wasser von 90—95° C. übergossen und das Ganze so lange umgerührt, bis es sich vollständig gelöst hat; hierauf giesst man es in eine Abrauchschale mit der Vorsicht, dass die etwaigen mechanisch beigemengten Unreinigkeiten der Aloë zurückbleiben, wobei zu beachten, dass sich gewöhnlich schon etwas Aloin in Form feiner Nadeln oder körniger Kriställchen auf dem Boden des Gefässes absetzt. Durch Anwendung einer Lupe kann man dieselben leicht von einem von Unreinigkeiten herrührenden Absatze unterscheiden. Die so erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit scheidet nach 12 Stunden einen gewissen Theil Aloin ab, nichtsdestoweniger stellt man sie 10 bis 12 Tage, behufs der freiwilligen Verdunstung, bei Seite, in welcher Zeit sich das ganze Aloin am Boden und an den Wänden des Gefässes in Form einer körnigen dunkelgelben Masse abscheidet. Die durch Abfiltriren erhaltene Masse ist unreines Aloin, welches, der Luft ausgesetzt, sich mit einer dunkeln fast schwarzen Schicht bedeckt; ein Theil hiervon in warmem Wasser gelöst und mit rauchender Salpetersäure versetzt gibt eine schöne rosa Färbung und unter der Lupe betrachtet erscheint es als eine Gruppirung kleiner Körnchen, vermengt mit einem vollständig gestaltlosen Körper. Es muss hier bemerkt werden, dass man den mittelst einer Karte auf das Filtrum gebrachten Niederschlag

von unreinem Aloin nicht mit Wasser auswaschen darf, indem sonst eine milchige Trübung entsteht, aus der sich ein flockiger Niederschlag absetzt. Das unreine auf Löschpapier über Schwefelsäure getrocknete Aloin wird in 2 Theilen Wasser von 60—65° C. gelöst und zur nochmaligen Krystallisation abgestellt; die sich abscheidenden Krystalle werden auf oben angegebene Weise von der Flüssigkeit getrennt und zuletzt in warmem reinem Alkohol gelöst, um daraus chemisch reines Aloin abzuscheiden. Wenn das so erhaltene Aloin in Form von feinen Nadeln, die entweder in unregelmässigen Massen oder aber in Sternchen gruppirt, von blassgelber schwefelartiger Farbe erhalten wurde, so ist diess ein Beweis, dass es chemisch rein ist. In Ermangelung dieser Eigenschaften ist es nöthig, dasselbe aus Alkohol noch einmal umzukrystallisiren. Die chemisch reinen Krystalle werden bei gelinder Wärme oder besser über Schwefelsäure getrocknet und in trocknen gutschliessenden Gefässen aufbewahrt.

Die Bereitungsweise des Aloins aus der Aloë barbados unterscheidet sich von der eben angegebenen dadurch, dass man auf die gepulverte Aloë nur 1¾ Theile Wasser von der angegebenen Temperatur giesst und das fehlende Viertel erst nach dem Erkalten zusetzt, wobei sich dann nach 12 Stunden die ganze Masse des Harzes abscheidet. Mit der abgesonderten Flüssigkeit verfährt man genau wie oben angegeben. Die hier beschriebene Bereitungsweise ist äusserst einfach, nur erfordert sie ächte Aloë. Im Handel kommt nämlich häufig verfälschte Waare zum Verkauf, worauf man desshalb zu achten hat; beide Gattungen, hepatica und barbados, kommen im Handel gewöhnlich in Tikwen verpackt vor; erstere hat eine rein leberbraune Farbe, aufgelöst in heissem Wasser scheidet sie nach dem Erkalten kein Harz ab, die zweite ist von dunklerer Farbe, löst sich ebenfalls in Wasser, scheidet aber dann Harz von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe ab.

Aloin ist ein indifferenter stickstofffreier Körper von der Zusammensetzung $C_{34}H_{18}O_{14}$, enthält bei gewöhnlicher Temperatur und in luftverdünntem Raum getrocknet 1 Atom Krystallwasser, aus wässrigen Auflösungen schlägt es sich in Gestalt eines körnigen Pulvers nieder, aus spirituösen Lösungen in säulenförmigen Nadeln, gruppirt in Sternchen oder unregelmässigen Massen. Die Farbe ist blassgelb, der Geschmack anfangs süsslich, später anhaltend bitter. Die Löslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol ist geringer als in dergleichen warmem. Die damit erhaltenen Lösungen sind hellgelb, durchsichtig und indifferent gegen Reagenspapier. Erwärmt man Aloin eine gewisse Zeit lang, wenn auch nur im Wasserbad, so geht es theilweise in einen braunen Körper

über, bei höherer Temperatur z. B. bei 100° erfolgt diese Veränderung sehr schnell. Auf Platinblech erwärmt, schmilzt es und brennt mit russender Flamme; durch trockene Destillation erhält man ein flüchtiges Oel und Harz, in ätzenden Alkalien gelöst nimmt das Aloin eine allmählich dunkler werdende Farbe an und wird die Flüssigkeit in kurzer Zeit vollkommen braun; wässrige Lösungen, einer höheren Temperatur ausgesetzt, werden durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft ebenfalls gebräunt. Mit gewissen Säuren oder einem Alkali gekocht, verwandelt es sich sofort in Harz; mit rauchender Salpetersäure versetzt gibt es beim Erwärmen Chrysaminsäure, $C_{14}H_{2}N_{2}O_{12}$, die in goldgelben Blättchen krystallisirt und sich in Ammoniak mit violettkarminrother Farbe löst; hierbei bildet sich jedoch keine Chrysolepinsäure, wie diess der Fall bei einer ähnlichen Einwirkung auf Aloë. Die wässrige Auflösung des Aloins gibt mit Chlor einen gelben Niederschlag, mit Brom bilden sich gelbe krystallinische Sternchen, eine Lösung von Aloin in heissem Alkohol mit Brom versetzt gibt dreifach Bromaloin, $C_{34}H_{15}Br_{3}O_{14}$; mit Chlorkalk färbt es sich erst orangefarbig und dann braun; Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd geben keinen, basisch essigsaures Bleioxyd einen gelben Niederschlag, der in grösserer Menge Wasser löslich ist und sich an der Luft schnell zersetzt. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gibt Aloin eine syrupartige nicht krystallisirbare Flüssigkeit; was die Einwirkung des Aloins auf den thierischen Organismus anbetrifft, so sollen 2—4 Gran innerlich gebraucht eine ohne Vergleich grössere Wirkung hervorbringen, als 10—15 Gran Aloë.

Ueber die Bestimmung kleiner Arsenmengen in Kiesen.

Von

Dr. F. Muck.

Wo es sich um genaue Bestimmung sehr kleiner Mengen eines Bestandtheiles neben sehr grossen anderer handelt, lassen sich zuweilen an sich vortreffliche Trennungsmethoden wegen entstehender massenhafter Niederschläge und entsprechender Flüssigkeitsmengen nicht mehr ohne wesentliche Beeinträchtigung der Genauigkeit und anderer Unzukömmlichkeiten halber anwenden.

In solchen Fällen, z. B. bei der Analyse des Roheisens, Gahrkupfers etc. zur Anwendung kommende Methoden zielen auf Concentration der in geringer Menge vorhandenen Bestandtheile in sehr kleinen Niederschlägen und Flüssigkeitsmengen ab, welches Princip auch dem unten beschriebenen Verfahren wesentlich zu Grunde liegt.

Man wird bei Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen nicht leicht eine andere Bestimmungsform wählen, als die arsensaure Ammoniak-Magnesia, was indessen ausser der Abwesenheit aller durch Ammoniak fällbaren Basen, auch die gänzliche Abwesenheit der Phosphorsäure, und endlich möglichste Concentration erfordert. Da die Abwesenheit der Phosphorsäure nicht immer geradezu vorausgesetzt werden kann, und ein vorheriger qualitativer Nachweis derselben neben Arsensäure an sich schon umständlich und zeitraubend wäre, so ist man auf die Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen — fast die einzige Abscheidungsform die den beiden Säuren (Phosphorsäure und Arsensäure) nicht gemeinsam ist — angewiesen.

Hat man die Aufschliessung des Kieses auf nassem Wege, z. B. mittelst Salpetersäure und chlorsauren Kalis bewirkt, so ist die der Fällung vorhergehende Reduction mit schwefliger Säure, der grossen Menge von Eisenoxyd halber, schon eine sehr lästige Arbeit.

Eine theilweise Reduction des Eisenoxydes, wie man sie zur Abscheidung der Phosphorsäure vornimmt, um diese hierauf in einem kleinen Eisenniederschlag zu bekommen, ist nicht thunlich, weder mit schwefliger Säure, noch mit Zink, weil im ersten Falle Arsensäure reducirt werden kann, im zweiten Arsenwasserstoff entweichen würde.

Hat man die Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Salpeter vorgenommen, so lässt sich die wässrige Lösung der Schmelze der grossen Menge von Alkalisalzen halber nicht hinreichend concentriren, um eine directe Fällung mit Magnesiamixtur vornehmen zu können (wobei auch vorhandene Phosphorsäure mitgefällt werden würde).

Will man aus der in Rede stehenden Lösung das Arsen mit Schwefelwasserstoff fällen, so muss wieder eine Reduction mit schwefliger Säure vorangehen. Leitet man nun in die angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoff ein, so findet wegen vorhandener salpetriger Säure bedeutende Schwefelausscheidung statt, was man nur dadurch verhüten könnte, dass man das durch Schmelzen des Salpeters gebildete salpetrigsaure Alkali durch Kochen mit Säuren (etwa Salpetersäure) vollständig zerstört.

Aller dieser unangenehmen Eventualitäten ist man bei Einschlagung folgenden Verfahrens überhoben, welches wohl auf den ersten

Blick complicirt erscheinen mag, aber wegen der schliesslich resultirenden sehr kleinen Niederschläge und Flüssigkeitsmengen doch sehr rasch ausführbar ist und genaue Resultate geben muss.

Man schmelzt 3 — 5 Grm. des feingepulverten Kieses (in einem Porzellantiegel) mit der geeigneten Menge von kohlensaurem Alkali und Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus und filtrirt. Hierbei geht fast regelmässig eine oft beträchtliche Menge von feinsuspendirtem Eisenoxyd durch's Filter, wie diess auch bei natürlichem Eisenoxyd (feingepulvertem Rotheisenstein) bekanntlich der Fall ist. Ohne jedoch hierauf Rücksicht zu nehmen, säuert man an, setzt so viel Eisenchlorid zu, dass durch Uebersättigen mit Ammoniak ein brauner, d. h. jedenfalls überschüssiges Eisenoxyd enthaltender Niederschlag entsteht, und erwärmt bis der alle Arsensäure enthaltende Niederschlag sich gut abgesetzt hat. Man filtrirt durch ein kleines Filter, und löst auf diesem den Niederschlag mit erwärmter Salzsäure, wobei das früher suspendirt gewesene Eisenoxyd aus der Schmelze völlig zurückbleibt, oder doch nicht mehr trübe durch's Filter geht. Die salzsaure Lösung wird zur Abscheidung von dem Tiegel entstammender Kieselsäure verdampft *), wieder gelöst und filtrirt. Man reducirt nun mit schwefliger Säure, was leicht und schnell gelingt, kocht den Ueberschuss der letzteren weg und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das keinen freien Schwefel enthaltende Schwefelarsen lässt sich leicht in rauchender Salpetersäure lösen und die Lösung stark concentriren, was für die nachfolgende Fällung mit Magnesiamixtur unerlässlich ist.

Die für manche Zwecke ganz vorzügliche Methode der Oxydation mit Chlor in alkalischer Lösung, lässt sich auch nach meiner Erfahrung für Kiese durchaus nicht empfehlen. Hierauf ist schon in früheren Auflagen von Fresenius' Anl. zur quant. chem. Analyse aufmerksam gemacht.

Bonn, im Januar 1867.

*) Diese letztere Operation scheint mir entbehrlich und wegen zu befürchtender Verflüchtigung von Chlorarsen bedenklich R. F.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Prüfung des rohen essigsauren Kalks auf seinen Gehalt an Essigsäure.

Von

R. Fresenius.

Der durch Sättigen des rohen oder des rectificirten Holzessigs dargestellte, mit mehr oder weniger empyreumatischen Stoffen verunreinigte, schwarze oder graue essigsaure Kalk bildet einen Handelsartikel, dessen Werth im Wesentlichen von seinem Gehalt an Essigsäure, beziehungsweise an reinem essigsaurem Kalke, abhängt. Da dieser nun wie natürlich in verschiedenen Präparaten sehr abweichend ist, so werden die rohen Kalksalze oft Gegenstand chemischer Untersuchung.

Während man nun bei reinerem essigsaurem Kalk den Gehalt an reinem wasserfreiem Salze dadurch leicht ermitteln kann, dass man eine Probe des Salzes mit Wasser auskocht, die Flüssigkeit verdampft, den Rückstand bei Luftzutritt glüht, dessen Kalkgehalt alkalimetrisch bestimmt und für je 1 Aeq. so gefundenen Kalks 1 Aeq. Essigsäure in Rechnung bringt, — liefert dieses Verfahren bei mit empyreumatischen Stoffen verunreinigtem Salze ein unrichtiges und zwar ein zu hohes Resultat, indem sich im Wasser mit dem essigsauren Kalk auch Verbindungen empyreumatischer Stoffe mit Kalk lösen und beim Abdampfen und Glühen ebenfalls Aetzkalk liefern.

Die rohen essigsauren Kalke müssen daher mittelst eines Destillationsverfahrens geprüft werden. Wendet man zur Zersetzung einen Ueberschuss von Salzsäure an, destillirt bis fast zur Trockne, bringt in die Retorte neuerdings Wasser und etwas Salzsäure, destillirt wiederum bis fast zur Trockne und wiederholt dieses Verfahren noch ein drittes Mal, so erhält man zwar ein alle Essigsäure enthaltendes Destillat, aber dasselbe enthält natürlicherweise eine grosse Menge Salzsäure, — und will man dieses Verfahren zur Prüfung anwenden, so muss man daher sämmtliche Destillate auf ein bestimmtes Volumen bringen, in einem aliquoten Theil die Gesammtmenge der freien Säure

mittelst Normalnatronlauge, in einem andern aliquoten Theil aber die Menge der Salzsäure mit Hülfe von Silberlösung maass- oder gewichtsanalytisch bestimmen. Nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze berechnet man alsdann die der gefundenen Salzsäure entsprechende Menge Normalnatronlauge und zieht diese von der im Ganzen verbrauchten ab, der Rest entspricht der im Destillate und folgeweise auch in der abgewogenen Probe des essigsauren Kalks enthaltenen Essigsäure.

Die Salzsäure durch verdünnte Schwefelsäure zu ersetzen, ist nicht empfehlenswerth; denn bei Anwendung der letzteren erhält man — wenn gegen Ende der Destillation die überschüssige Schwefelsäure bis zu einer gewissen Concentration gelangt, leicht ein schweflige Säure und durch deren Oxydation bei Lufteinwirkung auch Schwefelsäure enthaltendes Destillat. — Recht gut aber lässt sich die Salzsäure durch mässig verdünnte Phosphorsäure ersetzen und bei deren Anwendung nimmt das Verfahren eine sehr vereinfachte Gestalt an.

Man bringt in ein tubulirtes Retörtchen die abgewogene Durchschnittsprobe des zu prüfenden essigsauren Kalks (etwa 5 Grm.), fügt 50 CC. Wasser und 50 CC. gewöhnliche (von Salpetersäure freie) Phosphorsäure von etwa 1,2 spec. Gew. zu, richtet den Hals des Retörtchens etwas aufwärts, verbindet denselben durch eine stumpfwinkelig gebogene Glasröhre nach gewohnter Weise mit einem kleinen Kühlapparat und destillirt bei gelinder Erhitzung bis fast zur Trockne, indem man Sorge trägt, dass das Destillat ohne Verlust aufgefangen wird. Den Inhalt in der Retorte verdünnt man mit 50 CC. Wasser, destillirt wieder fast zur Trockne und wiederholt dieselbe Operation noch ein drittes Mal. Die vereinigten Destillate sammelt man in einem 250 CC. fassenden Kolben, spült die Vorlage nach, verdünnt das Destillat bis zur Marke, schüttelt und bestimmt in je 50 oder 100 CC. mittelst Normalnatronlauge den Gehalt an freier Säure. Bevor man aus der verbrauchten Natronlauge die Menge der Essigsäure berechnet, prüft man eine Probe des Destillats mit Silberlösung. Entsteht nur ein schwaches Opalisiren, wie diess in der Regel der Fall sein wird, so kann obige Rechnung ohne Weiteres ausgeführt, d. h. so können — nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze — für je 100 CC. verbrauchte Natronlauge 6 Grm. Essigsäurehydrat oder 7,9 Grm. wasserfreier essigsaurer Kalk in Rechnung gebracht werden. — Brächte dagegen ausnahmsweise Silberlösung einen irgend erheblichen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag hervor, so müsste die im Destillate enthaltene Salzsäure in einem aliquoten Theile desselben bestimmt und wie es oben angegeben in Gegenrechnung gebracht werden.

Um das Verfahren, an dessen Brauchbarkeit nicht zu zweifeln war, genau kennen zu lernen, stellte ich folgende Versuche an:

Eine vollkommen reine, mässig verdünnte Essigsäure wurde zunächst auf ihre Stärke geprüft. 20 CC. erforderten 44,4 CC. Normalnatronlauge, bis die durch Lackmustinctur rothe Flüssigkeit eben blau wurde.

20 CC. derselben Essigsäure wurden alsdann unter Zusatz überschüssigen Kalks im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine kleine tubulirte Retorte gebracht, die Schale mit Wasser vollkommen nachgespült und dann unter Zusatz von Phosphorsäure, beziehungsweise von neu zugefügtem Wasser, nach Angabe drei Mal destillirt.

Das erste Destillat erforderte Normalnatronlauge	41,7	CC.
Das zweite „ „ „	2,0	„
Das dritte „ „ „	0,3	„
zusammen	44,0	CC.

Bei einer Wiederholung des Versuches erforderte

das erste Destillat	35,00	CC.
das zweite „	8,60	„
das dritte „	0,40	„
zusammen	44,00	CC.

Beide Versuche stimmten somit vollkommen überein, und die in den Destillaten enthaltene Essigsäure verhielt sich der angewandten gegenüber wie 440 : 444 oder wie 99,1 : 100, ein Resultat, mit dem man meines Erachtens ganz zufrieden sein kann, zumal ein Theil des kleinen Verlustes offenbar schon auf Rechnung der Abdampfungsoperation zu setzen ist.

Zum Schlusse führe ich noch zwei nach der angegebenen Methode ausgeführte Gehaltsbestimmungen in einem grauschwarzen essigsauren Kalke an.

4,795 Grm. nach der obigen Methode behandelt lieferten 250 CC. Destillat, zu deren Sättigung, nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze, 38 CC. Normalnatronlauge erforderlich waren. Eine Probe, mit Silberlösung geprüft, lieferte nur ein Opalisiren. Die 38 CC. Normalnatronlauge entsprechen somit 3,002 Grm. wasserfreiem essigsaurem Kalk oder 62,61 Proc.

5,1098 Grm. desselben essigsauren Kalks lieferten ein Destillat, zu dessen Sättigung, nach Umrechnung vom Theil auf's Ganze, 408 CC. Normalnatronlauge erfordert wurden, entsprechend 3,2232 Grm. oder 63,08 Proc. Der rohe essigsaure Kalk enthielt somit im Mittel 62,85 Proc.

Ueber die Bestimmung des Jodgehaltes in den Jodlaugen der Anilinfarbenfabriken.

Von

Demselben.

Bei Darstellung mancher Anilinfarben fallen Laugen ab, welche beträchtliche Mengen von Jodalkalimetallen, daneben essigsaure, arsenigsaure, arsensaure etc. Alkalien, auch Jod in organischen Verbindungen enthalten. Diese Laugen oder die durch Abdampfung derselben erhaltenen Rückstände werden verkauft und nach ihrem Jodgehalt bezahlt.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes empfiehlt sich folgendes Verfahren als genau und rasch zum Ziele führend. Man verdampft 10 Grm. der Lauge unter Zusatz von 2 Grm. concentrirter Kalilauge von etwa 1,27 spec. Gew. in einer kleinen Porzellan-, Silber- oder Eisenschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand mässig bis zur Zerstörung aller organischen Substanzen. Da hierbei Kakodyloxyd in beträchtlicher Menge entweicht, so muss das Glühen unter einem guten Dunstabzuge oder im Freien vorgenommen werden. Den erkalteten Rückstand erschöpft man mit siedendem Wasser, bringt das Filtrat auf 250 CC., gibt 20 CC. des gut gemischten in eine Stöpselflasche, verdünnt mit Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, fügt 6 — 8 Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat zu und schüttelt mit reinem Schwefelkohlenstoff. Den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff trennt man durch Abgiessen durch ein Filter von der sauren wässrigen Flüssigkeit und wäscht ihn durch Schütteln mit erneuerten Mengen von Wasser und Abgiessen durch das Filter aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Schliesslich setzt man zu dem mit Wasser überschichteten, in der Stöpselflasche befindlichen jodhaltigen Schwefelkohlenstoff aus der Bürette so lange

titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron (deren Wirkungswerth mit Hülfe einer Jodlösung von bekanntem Gehalte festgestellt ist) bis bei starkem Umschütteln die Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs eben verschwunden ist. Aus der verbrauchten Menge des unterschwefligsauren Natrons berechnet man alsdann die Quantität des Jods. — Die von dem jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennte saure Flüssigkeit prüft man der Sicherheit halber durch Schütteln mit etwas Schwefelkohlenstoff unter Zufügen von einigen weiteren Tropfen der Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat, ob darin keine Jodwasserstoffsäure mehr enthalten ist. — Die Methode der Jodbestimmung ist, wie man erkennt, dieselbe, welche ich in der 5. Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse S. 541 angegeben habe. Sie ist für Zwecke, wie der vorliegende, sehr empfehlenswerth.

Bei dieser Prüfung kommt noch eine Frage in Betracht, welche auch im Hinblick auf andere analytische Arbeiten, bei denen Jodbestimmungen vorzunehmen sind, von Wichtigkeit ist. Es handelt sich nämlich darum, ob beim Glühen eines solchen Salzrückstandes bis zur Zerstörung der organischen Substanzen unter den angegebenen Umständen sich kein Jod verflüchtigen könne.

Aus den Versuchen Ubaldini's*) ist bekannt, dass viele neutrale Alkalisalze Jodkalium beim Glühen unter Austreiben von Jod partiell zersetzen und dass einige derselben, z. B. Kochsalz, diese Wirkung schon bei schwacher Hitze ausüben. Diesem Jodverluste wird aber durch Zusatz von überschüssigem Kalihydrat vollkommen vorgebeugt, daher dessen Zusatz beim Abdampfen der Lauge und beim gelinden Glühen des Rückstandes, abgesehen von anderen Gründen, schon aus diesem einen unerlässlich nöthig ist.

Dass überschüssiges Kalihydrat der zersetzenden Wirkung der Alkalisalze beim Glühen bis zur Zerstörung beigemischter organischer Substanzen in der That ganz und gar vorbeugt, wie diess a priori zu erwarten war, ergibt sich aus den folgenden Versuchen, die ich angestellt habe, um mich über die Frage zu belehren.

Es dienten zu denselben:

a) eine Lösung von Jodkalium, im Liter 0,3 Grm. Jodkalium enthaltend;

b) eine Lösung von Chlorkalium, in 10 Th. 1 Th. Chlorkalium enthaltend;

---

*) Compt. rend. 49. 306; Journ. f. prakt. Chem. 84. 191.

c) eine Lösung von weissem Zucker, in 100 Th. 1 Th. Zucker enthaltend.

1. 50 CC. der Jodkaliumlösung wurden mit einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat versetzt, das ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und nach dem Auswaschen des jodhaltigen Schwefelkohlenstoffs eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt bis eben zur Entfärbung. Man verbrauchte 11,20 CC.

2. 50 CC. der Jodkaliumlösung, 10 CC. der Chlorkaliumlösung und 10 CC. der Zuckerlösung wurden zur Trockne gebracht, der Rückstand gelinde, aber doch bis zur vollständigen Zerstörung des Zuckers erhitzt und in dem farblosen wässrigen Auszuge des Rückstandes das Jod bestimmt. Man verbrauchte nur 10,2 und bei einem zweiten, auf ganz gleiche Weise ausgeführten Versuche 10,3 CC.

3. Der in 2. beschriebene Versuch wurde unter Zusatz von 2 und unter Zusatz von 10 Tropfen concentrirter Kalilauge wiederholt. Man gebrauchte jetzt 11,15 und 11,05 CC. der Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Während somit die unter 2. mitgetheilten Versuche einen Mindergehalt von Jod im Verhältniss 112 : 102,5 oder von 100 : 91,5 ergaben; erwiesen sich die Unterschiede im Jodgehalt zwischen den Versuchen unter 3. und 1. als so unbedeutend, dass sie sich schon aus der Schwierigkeit, die Zuckerkohle ganz vollständig auszuwaschen, erklären lassen.

4. Beim Abdampfen von 50 CC. der Jodkaliumlösung mit 10 CC. der Chlorkaliumlösung ohne Zuckerzusatz und mässigem Erhitzen des Rückstandes (wie bei 2. und 3.) wurden nur sehr geringe Jodverluste beobachtet. Bei einem Versuche verbrauchte man zur Entfärbung des jodhaltigen Schwefelkohlenstoffs 11,10, bei einem zweiten 10,85 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons. Somit erhöht die Anwesenheit organischer Substanzen die Gefahr des Jodverlustes, wenn Alkalihydrat nicht zugegen ist.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern etc.

Von

Demselben.

Im Jahrgange II. pag. 49 dieser Zeitschrift habe ich die Gründe genau und eingehend dargelegt, weshalb das bei Mineralwasseranalysen vielfach übliche Verfahren der Gesammtkohlensäurebestimmung (Fällen mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon und alkalimetrische Bestimmung des erhaltenen Niederschlages) ungenaue Resultate liefern kann, und dabei auch der Nothwendigkeit gedacht, das in der Mischung anfangs vorhandene carbaminsaure Ammon durch geeignete Erhitzung vollständig in kohlensaures Ammon überzuführen, um die Kohlensäure gänzlich und ohne Verlust in Gestalt kohlensauren Kalks zu fällen. Ich habe daselbst unter Anderem angeführt, dass eine Flüssigkeit, dargestellt durch Einleiten von Kohlensäure in eine überschüssige Mischung von 2 Vol. wässrigen Ammoniaks (von 0,96 spec. Gew.) und 1 Vol. Chlorbarymlösung (1 Chlorbaryum : 10 Wasser) bei einstündigem Erhitzen auf einem Wasserbade (wobei also die Temperatur der Flüssigkeit noch ziemlich weit vom Siedepunkte bleibt) noch nicht alle Kohlensäure im Niederschlag enthielt (denn eine abfiltrirte Probe trübte sich, als sie zum gelinden Sieden erhitzt wurde), während dieselbe Behandlung bei einer verdünnteren Lösung zur vollständigen Ueberführung genügte.

L. Carius*) hält die Ansicht, dass sich beim Zusammenkommen von Kohlensäure und Ammoniak in wässriger Lösung zuerst carbaminsaures Ammon bilde, eine Ansicht, welche er mit Recht als eine anscheinend sehr verbreitete bezeichnet, für unbegründet und auf einer unvollständigen Kenntniss des carbaminsauren Ammons beruhend, indem er annimmt, dass letztere Verbindung bei Gegenwart von Wasser durchaus nicht bestehen könne. Nach ihm ist der einzige Grund der allmählichen und oft unvollständigen Fällung der Kohlensäure in dem Vorhandensein einer mehr oder weniger grossen Menge von Salmiak zu suchen, indem eine Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak in Wasser sich wie Chlorammonium und Kalkhydrat verhalte.

Ich kann mich mit diesen Ansichten nicht einverstanden erklären, denn sie stehen im Widerspruche mit meinen Erfahrungen, wie sich diess theils aus meinen früher (a. a. O.) gemachten Mittheilungen, theils aus den sogleich zu erwähnenden Versuchen ergibt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 137. 108.

Zuvor will ich constatiren, dass es mir, wie den Chemikern überhaupt, bekannt ist, dass carbaminsaures Ammon bei Gegenwart von Wasser in kohlensaures Ammon übergeht, auch hinzufügen, dass diese Thatsache nie in Zweifel gezogen worden ist. Damit ist aber die Frage, ob und unter welchen Umständen diese Umwandlung eine vollständige ist, keineswegs entschieden und nur um die letztere handelt es sich hier. — Ebenso will ich — als auf eine allgemein bekannte Thatsache — hinweisen, dass Salmiak amorphen kohlensauren Kalk löst; es ist somit selbstverständlich, dass bei der vorliegenden Frage dieser Factor auch mit in Betracht kommt. Ich werde daher zu zeigen haben, dass letztere Wirkung nicht die alleinige oder auch nur hauptsächliche Ursache der langsamen Fällung ist, welche eine Mischung von Chlorcalcium und wässrigem Ammoniak durch freie Kohlensäure erleidet.

Ich gehe jetzt zu meinen neu angestellten Versuchen über.

Zu denselben diente:

a) reines carbaminsaures Ammon. Dasselbe war unmittelbar nach der Bereitung in trockne Glasröhren gebracht und diese vorsichtig zugeschmolzen worden;

b) eine Mischung von 1 Vol. Chlorcalciumlösung (1 : 10) und 2 Vol. wässrigem Ammoniak von 0,96 spec. Gew. Dieselbe war eben zum Sieden erhitzt, dann filtrirt und abgekühlt worden;

c) eine bei 15° C. gesättigte Lösung von Kohlensäure in Wasser;

d) eine verdünnte Lösung von anderthalbfach kohlensaurem Ammon in kaltem Wasser (etwa 1 : 20);

e) eine Chlorcalciumlösung (1 : 10).

1. Carbaminsaures Ammon wurde in eiskaltem destillirtem Wasser gelöst und zu der ganz frisch bereiteten Lösung Chlorcalciumlösung gesetzt. Die Flüssigkeit blieb anfangs absolut klar und erst allmählich entstand ein Niederschlag, dessen Menge sich beim Stehen vermehrte. — Beim Erwärmen einer Probe der noch klaren Lösung bildete sich sofort ein Niederschlag. — Auch als eine Lösung von carbaminsaurem Ammon mit Wasser von 14° C. bereitet und sofort Chlorcalciumlösung zugesetzt wurde, blieb die Lösung vollkommen klar, sie trübte sich aber rascher als die mit Wasser von 0° bereitete.

2. Carbaminsaures Ammon wurde in eiskaltem destillirtem Wasser gelöst, die Lösung eine halbe Stunde stehen gelassen und dann wie bei 1. mit Chlorcalciumlösung versetzt. Es entstand nunmehr sofort ein Niederschlag.

Aus diesen Versuchen folgt:

a) dass eine frisch bereitete Lösung von carbaminsaurem Ammon

wesentlich verschieden ist von einer solchen, die einige Zeit gestanden hat und somit

b) dass sich das carbaminsaure Ammon in kaltem Wasser anfangs als solches löst und erst allmählich in kohlensaures Ammon übergeht, sowie dass höhere Temperatur diesen Uebergang auf's Wesentlichste beschleunigt, beziehungsweise sofort vollständig herbeiführt.

3. 1 Vol. der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak wurde mit 2 Vol. der wässrigen Kohlensäure kalt gemischt. Die Flüssigkeit erschien vollkommen klar und blieb so etwa $^{1}/_{4}$ Stunde lang, dann trübte sie sich ganz allmählich unter Ausscheidung krystallinischen kohlensauren Kalks, aber noch nach 20 Stunden war die Ausscheidung keineswegs beendigt, denn eine abfiltrirte Probe gab bei gelindem Erhitzen einen starken Niederschlag.

4. 1 Vol. der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak wurde mit 2 Vol. destillirtem Wasser verdünnt und in die 8° C. warme Lösung ein rascher Strom kohlensauren Gases 5 Minuten lang eingeleitet. — Während dieser Zeit blieb die Flüssigkeit gänzlich klar, dann fing sie an sich zu trüben und die Bildung des sich krystallinisch ausscheidenden kohlensauren Kalks nahm gleichmässig zu. Nach 1 $^{1}/_{4}$ Stunden wurden zwei Proben abfiltrirt. Die erste derselben lieferte bei mässigem Erhitzen einen reichlichen Niederschlag, die zweite blieb kalt stehen. Am folgenden Morgen hatte sich darin ein reichlicher Niederschlag gebildet. — Eine von der Hauptmischung nach 20 Stunden abfiltrirte Probe trübte sich beim Erhitzen nicht mehr.

5. Eine nach 20 Stunden Stehens in der Kälte von der in 3. besprochenen Mischung abfiltrirte Probe gab nach Zusatz eines Tropfens der verdünnten Lösung des kohlensauren Ammons in Wasser sofort einen Niederschlag.

6. 1 Vol. der Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak wurde mit 2 Vol. reinem Wasser versetzt und hierzu tropfenweise von der verdünnten Lösung des kohlensauren Ammons gesetzt. Jeder Tropfen erzeugte sofort einen Niederschlag. Die geringe Menge, welche durch 2 Tropfen erzeugt worden war, löste sich beim Umrühren in Folge der Einwirkung des Salmiaks wieder auf, aber schon beim dritten Tropfen entstand eine bleibende Ausscheidung von amorphem kohlensaurem Kalk.

Aus diesen Versuchen folgt:

a) dass Kohlensäure und Ammoniak in kaltem Wasser zusammenkommend sich anfangs nicht zu kohlensaurem Ammon ver-

binden, denn solches verursacht ja in einer vollkommen gleichbeschaffenen Lösung sofort einen Niederschlag;

b) dass man daher entweder annehmen muss, beide Körper existirten anfangs unverbunden neben einander oder aber, es bilde sich beim Zusammentreffen derselben anfangs eine von kohlensaurem Ammoniumoxyd verschiedene, Chlorcalcium nicht fällende Verbindung. Da man nun eine solche Verbindung — das carbaminsaure Ammon — kennt, und da aus Versuch 1. folgt, dass sie in wässriger Lösung eine Zeit lang existiren kann, und dass diese Lösung sich gerade so verhält, wie Wasser, in welchem 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Kohlensäure eben auf einander gewirkt haben, so ist jedenfalls der Schluss zulässig, dass sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in kalter wässriger Lösung anfangs carbaminsaures Ammon bilde.

c) Dass das bei den Versuchen sich bildende Chlorammonium nicht die eigentliche Ursache der in der Kälte erst nach längerer Zeit und ganz allmählich eintretenden Fällung ist; denn wäre diess die Ursache, so dürfte kohlensaures Ammon ebensowenig als Kohlensäure und Ammoniak einen sofortigen Niederschlag bewirken. Der Versuch 5 aber zeigt, dass ein Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammon in einer Flüssigkeit sofort einen Niederschlag gibt, in der neben Chlorcalcium Kohlensäure und Ammoniak in reichlicher Menge (aber noch nicht zu kohlensaurem Ammon verbunden) vorhanden sind, und aus den Versuchen 4. und 6. ergibt sich, dass in gleich beschaffenen und gleich concentrirten, also auch gleichviel Chlorammonium enthaltenden Lösungen von Chlorcalcium und Ammoniak in kaltem Wasser schon eine geringe Menge kohlensauren Ammons sofort einen Niederschlag gibt, während Kohlensäure neben Ammoniak in steigender Menge einwirkend längere Zeit hindurch keine Fällung veranlasst.

Ich muss somit das von mir im zweiten Jahrgange pag. 49 in Betreff der gedachten Bestimmungsmethode Gesagte in allen Theilen aufrecht erhalten. Dass es zweckmässig ist, bei derselben einen grossen Ueberschuss der Mischung von Chlorcalcium und Ammon zu vermeiden, gestehe ich natürlich gerne zu.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Eisens mittelst Kupferchlorürs.

Von

J. Hoch und C. Clemm.

C. Winkler veröffentlichte im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95, p. 417 *), ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, welches auf der Reduction von Eisenoxydsalzen durch eine Auflösung von Kupferchlorür beruht und wobei als Indicator für die Beendigung der Reduction die Entfärbung der vorher mit etwas Rhodankalium versetzten Eisenoxydlösung, sowie die bei dem geringsten Ueberschusse von Kupferchlorür in Folge der Bildung von unlöslichem Kupferrhodanür sofort eintretende Trübung der Flüssigkeit benutzt wird.

Das Kupferchlorür soll vor den bisher zum gleichen Zwecke benutzten Reductionsmitteln, Zinnchlorür und Jodkalium, namentlich den Vorzug haben, dass es Eisenoxydsalze auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig und mit theoretischer Genauigkeit reducirt, und dass deshalb bei Anwendung desselben die Manipulation eine einfachere, weniger Uebung und weniger Zeit erfordernde ist.

Auf Veranlassung des Hrn. Geh. Hofrath Fresenius unterzogen wir, zu verschiedenen Zeiten und unabhängig von einander, diese neue Methode einer sorgfältigen Prüfung, deren Resultate sich nachstehend mitgetheilt finden.

Versuchsreihe a.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Eisenchloridlösung verwendet, welche im Liter 10 Grm. reines Eisen enthielt, von der also 10 CC. genau 0,1 Grm. Eisen entsprachen. Die Rhodankaliumlösung wurde durch Auflösen von 1 Thl. reinem Rhodankalium in 19 Thln. Wasser dargestellt, war also nur halb so stark, wie die von Winkler verwendete (zehnprocentige), während die Kupferchlorürlösung genau nach Angabe Winkler's bereitet war. Die Kupferchlorürlösung sowohl wie die Eisenchloridlösung waren sehr stark sauer, und es wurde deshalb nur bei den wenigen Versuchen, bei welchen es ausdrücklich

*) Diese Zeitschrift Bd. IV, p. 423.

angegeben, ausser Wasser auch noch freie Salzsäure zu der zu titrirenden Eisenlösung gesetzt.

Da es sich sehr bald herausstellte, dass die Entfärbung der Flüssigkeit und die Ausscheidung von Kupferrhodanür durchaus nicht unter allen Verhältnissen gleichzeitig eintritt, so wurde als Zeichen der Beendigung der Reduction stets die Trübung der Flüssigkeit durch Kupferrhodanür angesehen, weil das Eintreten dieser Trübung weit leichter zu erkennen ist und weniger durch die verschiedene Concentration der Flüssigkeit verzögert oder verfrüht zu werden scheint, wie die Entfärbung der letzteren.

Die Versuche 7 bis 20 wurden einen Tag später angestellt, wie die ersten 6 Versuche und die Cu_2Cl-Lösung in der Zwischenzeit in einer wohlverschlossenen, nach Winkler's Angabe mit einer Kupferspirale versehenen Flasche aufbewahrt. Sie war während dieser Zeit etwas stärker geworden, wie eine Vergleichung der verschiedenen Resultate zeigt.

Nummer des Versuchs.	Eisenlösung. CC.	Wasser. CC.	Rhodankalium. Tropfen.	Salzsäure. CC.	Kupferchlorür. CC.
1.	10	250	1	—	18,27
2.	10	250	6	—	17,45
3.	10	250	10	—	17,13
4.	10	250	15	—	16,72
5.	10	500	6	—	18,28
6.	10	500	15	—	17,58
7.	10	500	6	—	16,82
8.	10	500	6	—	16,67
9.	10	500	10	—	16,51
10.	10	500	10	—	16,45
11.	10	500	15	—	16,22
12.	10	250	6	—	15,60
13.	10	250	10	—	15,32
14.	10	250	10	—	15,31
15.	10	500	10	50	15,63
16.	10	500	10	50	16,10
17.	10	500	10	50	15,66
18.	10	500	10	—	16,10
19.	10	500	10	—	16,17
20.	10	500	20	50	15,35

Versuchsreihe b.

Bei dieser Versuchsreihe wurde zu den 11 ersten Versuchen eine Eisenchloridlösung verwendet, welche in 10 CC. 0,094 Grm. reines Eisen enthielt, während die bei den übrigen Versuchen benutzte Eisenchloridlösung von etwas grösserem, nicht genau bekanntem Eisengehalte war. Die verwendete Rhodankaliumlösung war zehnprocentig und die Kupferchlorürlösung wurde nach Winkler's Vorschrift frisch dargestellt. Bezüglich des Zusatzes von freier Salzsäure bei den einzelnen Versuchen, sowie bezüglich der Erkennung des Endes der Reduction wurde ebenso verfahren wie bei der Versuchsreihe a.

Die ersten 10 Versuche wurden einen Tag früher angestellt — in der Zwischenzeit war die Kupferchlorürlösung, wie aus einer Vergleichung der Versuche 1 und 2 mit Versuch 11 ersichtlich, etwas stärker geworden.

Nummer des Versuchs.	Eisenlösung. CC.	Wasser. CC.	Rhodankalium. Tropfen.	Salzsäure CC.	Kupferchlorür. CC.
1.	10	250	5	—	13,20
2.	10	250	5	—	13,10
3.	10	500	4	—	14,75
4.	10	500	4	—	14,27
5.	10	250	12	—	13,55
6.	10	250	12	—	13,10
7.	10	500	5	—	15,00
8.	5	50	1	—	6,60
9.	10	100	1	—	12,95
10.	10	100	5	—	12,75
11.	10	250	5	—	12,40
12.	10	250	1	—	15,30
13.	10	250	1	—	14,70
14.	10	500	1	—	16,30
15.	10	500	1	—	15,9
16.	10	250	5	—	14,35
17.	10	250	5	—	14,05
18.	10	500	5	—	15,50
19.	10	500	5	—	15,40
20.	10	250	10	—	13,95
21.	10	250	10	—	13,90
22.	10	500	10	—	15,05

Nummer des Versuchs.	Eisenlösung. CC.	Wasser. CC.	Rhodankalium. Tropfen.	Salzsäure. CC.	Kupferchlorür. CC.
23.	10	500	10	—	15,02
24.	10	250	10	20	14,05
25.	10	500	10	20	14,75
26.	10	250	10	50	13,65
27.	10	500	10	50	15,10

Bei den Versuchen 12 bis 15 waren, nachdem die Flüssigkeit bereits entfärbt war, noch bis zu 2 CC., bei den Versuchen 16 bis 19 noch bis zu 0,5 CC. Kupferchlorürlösung erforderlich, um eine Trübung von Kupferrhodanür hervorzurufen.

Das Ergebniss der aufgeführten Versuche ist, wenn man es in wenig Worten zusammenfasst, Folgendes: Die beiden Erscheinungen, die als Indicatoren für die Beendigung der Reduction des Eisenchlorids dienen sollen, treten in der Regel nicht gleichzeitig auf, sondern je nach Umständen die eine früher oder später als die andere.

Bei der Titrirung auf Trübung erhält man nur dann brauchbare Resultate, wenn man stets unter ganz gleichen Verhältnissen arbeitet. Der Verbrauch an Kupferchlorür steigt bei gleichem Eisenoxydgehalte mit der Verdünnung der Flüssigkeit und nimmt ab bei vermehrtem Rhodankaliumzusatz, während die Menge der vorhandenen freien Säure, sobald ein gewisses, erforderliches Maass einmal erreicht ist, nicht mehr von wesentlichem Einflusse zu sein scheint. Auch das Titriren auf Entfärbung kann nicht viel bessere Resultate liefern, da die Entfärbung je nach Umständen oft ziemlich lange vor der Trübung der Flüssigkeit eintrat, während in anderen Fällen eine deutliche Trübung auch in der noch nicht entfärbten Flüssigkeit wahrzunehmen war, — da die Entfärbung also nur bei ganz bestimmten Verhältnissen mit der Beendigung der reducirenden Wirkung des Kupferchlorürs zusammenfällt und der Eintritt derselben durch Veränderung dieser Verhältnisse entweder beschleunigt oder verzögert wird. Die vorzeitige Entfärbung der Flüssigkeit hängt jedenfalls mit der von uns beobachteten Thatsache zusammen, dass die blutrothe Farbe einer mit etwas Rhodankalium versetzten Eisenchloridlösung bei Zusatz einer Lösung von Kupferchlorid erst verblasst und bei grossem Ueberschusse schliesslich in eine grüne Färbung übergeht, und dass diese die Reaction auf Eisenoxyd mit Rhodankalium beeinträchtigende Wirkung des Kupferchlorids durch Eisenoxydulsalze noch merklich verstärkt wird.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

A. Forster.

Zur Spectralanalyse. 1. Construction eines Spectroscopes von Hofmann*). Unter den vielen Spectroscopen, welche in neuester Zeit von den verschiedensten Optikern construirt worden sind, zeichnet sich das „Spectroscope à vision directe“ von J. G. Hofmann auf das Vortheilhafteste aus. Es wird für die Leser dieser Zeitschrift nicht ohne Interesse sein die Construction dieses sinnreichen Apparates kennen zu lernen. Herr Hofmann hat mir auf meine dessfallsige Bitte mit grosser Bereitwilligkeit eine genaue Zeichnung seines Spectroscopes übersendet und mich so in die Lage versetzt, dieselbe in dieser Zeitschrift veröffentlichen zu können.

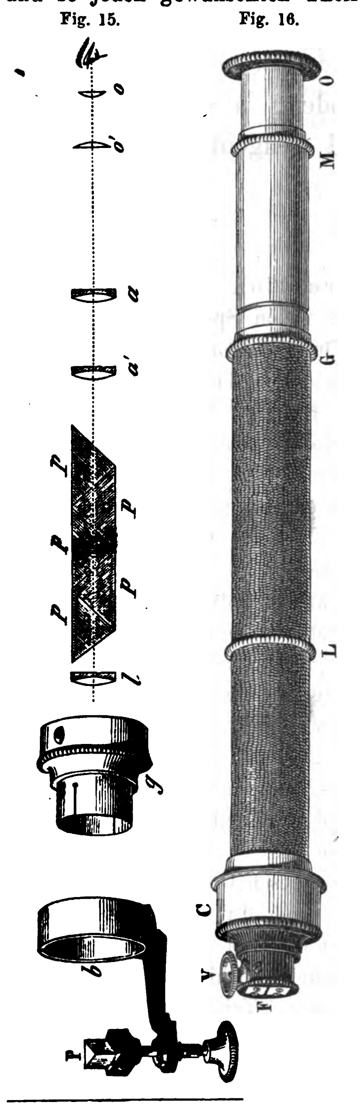
Was die Leistungsfähigkeit des Apparates betrifft, so ist der Berichterstatter im Besitze eines solchen und von den Leistungen desselben sehr befriedigt. Abgesehen von der Bequemlichkeit, welche ein solches gerades Spectroscop bietet, sind die erlangten Spectra sehr scharf und deutlich. So kann man mit Hülfe desselben im Spectrum des Lithions die sehr lichtschwache Linie $Li\beta$ im Orange deutlich sehen. Ein grosser Vorzug scheint es mir auch zu sein, dass man durch die Einrichtung des beweglichen Fernrohres jeden beliebigen Theil des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen kann.

Jeder, der sich mit Spectralversuchen beschäftigt hat, weiss welche Schwierigkeit es zuweilen hat, den an und für sich lichtschwachen Theil des Spectrums, welcher im äussersten Roth und Violett liegt, genau zu untersuchen. Die Nothwendigkeit, schief in den Apparat sehen zu müssen, ist dabei sehr unangenehm. Tritt nun gar eine sehr blendende Linie, etwa $Na\alpha$, auf, so kann man darauf verzichten sehr

*) Nach einer brieflichen Mittheilung des Erfinders.

schwache Linien in Roth oder Violett suchen zu wollen. Dieser Uebelstand wird nun durch das Hofmann'sche Spectroscop vollständig umgangen. Da man, wie eben angeführt, das Fernrohr bewegen und so jeden gewünschten Theil des Spectrums in die Mitte des Gesichtsfeldes bringen kann, so ist es leicht eine solche störende Linie ganz zu entfernen, indem man das Fernrohr einfach so einstellt, dass dieselbe ausserhalb des Gesichtsfeldes zu liegen kommt. Wenn auch das von Rexroth *) beschriebene Spectroscop denselben Vortheil gewährt, so würde ich die Hofmann'sche Construction doch der Bequemlichkeit halber vorziehen, denn es ist nicht gerade angenehm, in ein Spectroscop von oben herab sehen zu müssen, wie diess bei demjenigen von Rexroth nöthig ist.

Fig. 15. Fig. 16.



Ein weiterer Vorzug, der meiner Ansicht nach nicht gering anzuschlagen ist, liegt in dem Umstand, dass der ganze Apparat in einer einzigen kleinen Röhre liegt und also für Reisen im höchsten Grade bequem ist.

Wenn ich noch hinzufüge, dass man mit Hülfe des kleinen Spectroscops die Spectra zweier verschiedener Lichtquellen vergleichen kann, so wird man zugeben müssen, dass dasselbe allen gerechten Ansprüchen genügt.

Im Folgenden soll nun die Beschreibung der Construction mit Hinweis auf Fig. 15 und 16 gegeben werden.

Die Strahlen der Lichtquelle fallen durch den Spalt *F* in den Apparat. Mit Hülfe der Schraube *V* kann man diesen Spalt je nach Bedürfniss weiter oder enger stellen. Nachdem

*) Diese Zeitschrift Bd. III, p. 443.

die Strahlen den Spalt durchdrungen haben, gelangen sie zu einer bei *L* liegenden achromatischen Linse, welche mit dem Spalt den Collimator bildet. Die so parallel gemachten Strahlen durchdringen hierauf die 5 Prismen von Flintglas, deren Lage man aus Fig. 15 leicht ersehen kann. Das Spectrum wird nun durch das Fernrohr *OMG* vergrössert. Fig. 15 stellt einen Durchschnitt des Apparates dar, in welchem *l* die achromatische Linse bezeichnet, welche bestimmt ist, die durch den Spalt eingedrungenen Strahlen parallel zu machen, *ppppp* sind die Prismen, *a'a* die beiden Objectivlinsen des Fernrohrs, *o'o* die beiden Ocularlinsen desselben.

Um sich im Spectrum orientiren zu können, ist in das Fernrohr bei *M* ein in 50 gleiche Theile getheiltes Glasmikrometer eingelegt, dessen Nutzen aber bei Anwendung des beweglichen Mittelstückes *g* (welches erlaubt, das Fernrohr nach Belieben auf die äussersten Enden des Spectrums einstellen zu können) illusorisch wird.

g ist das bewegliche Mittelstück, welches man nach Belieben einschalten oder weglassen kann und dessen einfache Einrichtung wohl ohne Weiteres verständlich ist.

b ist ein Ring, an welchem ein kleines Prisma von Flintglas beweglich angebracht ist. Will man die Spectra zweier Lichtquellen vergleichen, so schiebt man diesen Ring über den Spalt; das kleine Prisma wird dann den Spalt halbiren und die Strahlen einer seitlich aufgestellten Lichtquelle auf ähnliche Weise in den Spalt werfen, wie diess bei dem Bunsen'schen Spectroscope bekannt ist.

Das ganze Instrument befindet sich endlich in einem netten und bequemen Étui.

2. Ueber die Construction von Schwefelkohlenstoff-Prismen zu Spectroscopen von Lewis M. Rutherfurd.*) Bekanntlich ist Schwefelkohlenstoff ausgezeichnet durch sein grosses Dispersionsvermögen bei mässigem Brechungsexponenten. Es ist bekannt, dass Substanzen von grösserem Brechungsexponenten doch ein kleineres Dispersionsvermögen besitzen können, als andere Substanzen mit geringerem Brechungsexponenten. Die Brechungsexponenten des Faraday'schen Glases z. B. sind für alle Strahlen viel grösser als die des Schwefelkohlenstoffes und doch ist das Dispersionsvermögen des letzteren grösser als das des ersteren. Bezeichnen wir als Maass für das Dispersionsvermögen die Differenz der Brechungsexponenten für rothe und violette Strahlen, so erhalten wir folgende Werthe:

*) American Journal of Science and Arts Vol. XXXIX.

	Brechungsexponent für rothe Strahlen.	Brechungsexponent für violette Strahlen.	Differenz.
Faraday'sches Glas	1,7050	1,7651	0,0601
Schwefelkohlenstoff	1,6182	1,7020	0,0838

Das rothe Licht war solches von der Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie *B*, das violette waren Strahlen von der Brechbarkeit der Linie *H*.

Diese Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs bei mässigem Brechungsexponenten ein sehr grosses Dispersionsvermögen zu besitzen, hat denselben zu einer wichtigen Substanz bei der Construction grösserer Spectroscope gemacht.

Lewis Rutherfurd fand nun, dass die Wirkung eines gut angefertigten, mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Hohlprismas unsicher sei und dass dieser Uebelstand von einer Ungleichheit in der Dichte des Schwefelkohlenstoffs abzuleiten ist. Er beobachtete diese Ungleichheit nicht nur bei käuflichem Präparat, sondern auch bei speciell für diesen Zweck umdestillirtem Schwefelkohlenstoff. Man kann diese ungleiche Dichtigkeit auf verschiedene Weise zeigen. Will ein gut dargestelltes Schwefelkohlenstoff-Prisma die Natronlinie nicht mehr zeigen, so genügt ein starkes Umschütteln um diesen Uebelstand auf einige Minuten zu beseitigen, doch fällt es bald in seinen früheren Zustand zurück. — Wenn man die Oeffnung des Prismas bis auf ein kleines Stück im oberen Theil verdeckt und die Natronlinie durch einen Spinnenfaden im Ocularstück halbirt, während alle Theile des Instrumentes fest geklemmt sind, und nun Alles bis auf den untern Theil des Prismas bedeckt, so wird man finden, dass die Natronlinie um eine beträchtliche Strecke gegen das violette Ende des Spectrums verschoben wird. Nicht verwechseln darf man diesen Mangel an Homogenität beim Schwefelkohlenstoff mit der Störung der Dichte durch Temperaturveränderungen. Jener Mangel tritt am stärksten hervor, wenn das Prisma sehr lange in gleichmässiger Temperatur gestanden hat; er scheint eine permanente Eigenschaft gewisser Specimina der Flüssigkeit zu sein. Der Unterschied des Brechungsvermögens der obern und untern Schichten zeigt sich als eine ganz messbare Grösse. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen filtrirt R. mehrere Pfunde Schwefelkohlenstoff in eine hohe Glasflasche, welche am Scheitel einen Stöpsel, am Boden einen Hahnen besitzt. Nach zweitägigem Stehen haben sich die Schichten nach ihrer Dichte geordnet und werden nun die Prismen aus dem Hahne gefüllt, indem man sorgfältig jedes Schütteln vermeidet.

Genaue Messungen ergaben den Brechungsindex für gelbe Strahlen von der Brechbarkeit der Frauenhofer'schen Linie *D* der Schichten am Boden zu 1,62376 und denjenigen der obern Schichten zu 1,62137.

3. Umkehrung der Spectra metallischer Dämpfe. H. G. Madan*) empfiehlt zur Umkehrung der Natriumlinie das folgende Verfahren.

Eine erhitzte eiserne Schale stellt man unter eine mit Sand gesperrte, tubulirte Glasglocke und leitet mit Hülfe einer Röhre, welche durch den Sand hindurchgeführt wird, Sauerstoff in den Apparat. Nun wirft man durch eine in den Tubulus gesteckte Glasröhre Natriumstücke in die heisse Schale. Beobachtet man das sich entzündende, glühende Metall durch einen Spectralapparat, so sieht man ein continuirliches Spectrum, in welchem sich die Natriumlinie *D*, in Folge der in den Natriumdämpfen stattfindenden Absorption, schwarz darstellt.

Wenn auch diese Art den Versuch anzustellen einfacher und bequemer ist als die von Bunsen und die von Roscoe angegebene Methode, so ist sie doch von Lothar Meyer**) noch viel vereinfacht worden. Nach demselben hat man nur nöthig, an freier Luft Natrium in einer flachen eisernen Schale über einer kleinen Gasflamme zu schmelzen. Richtet man ein schräg aufgestelltes Spectroscop auf die glühende Metallfläche, so sieht man, wenn die Flamme klein ist, ein continuirliches Spectrum. Erhitzt man stärker, so bilden sich weisse Dämpfe und sofort tritt die schwarze Linie *D* auf. Oeffnet man den Gashahn endlich so weit, dass die Flamme das Schälchen rings umströmt, so geht die schwarze Linie in die gelbe Natriumlinie über. Leicht gelingt es auch die Flamme so zu reguliren, dass die Linie schwarz mit gelben Säumen erscheint. Es kömmt zuweilen vor, dass beim Schmelzen sich die Oberfläche des Natriums mit einer Haut überzieht, doch kann man diese leicht entfernen, indem man das Natrium von oben mit der abwärts gerichteten Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt.

4. Eigenthümliches Verhalten der Erbinerde. Bei ihren Untersuchungen über Erbin und Yttererde entdeckten Bahr und Bunsen ***) ein interessantes optisches Verhalten der Erbinerde, welches im Nachfolgenden beschrieben werden soll. Die feste

*) Philosoph. Mag. 29, p. 338.

**) Zeitschr. f. Chem. Jahrg. VIII, p. 464.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, p. 13.

Substanz gibt nämlich in einer nicht leuchtenden Flamme erhitzt ein Spectrum mit hellen Streifen, welche intensiv genug sind, um sie zur Erkennung der Erbinerde verwerthen zu können. Wenn man salpetersaure oder oxalsaure Erbinerde stark und anhaltend bei Luftzutritt glüht, so bleibt reine Erbinerde von schwach rosenrother, nicht gelber Farbe zurück, welche in der Weissglühhitze nicht schmilzt. Wird diese Erbinerde als schwammige Masse heftig erhitzt, so leuchtet sie mit intensiv grünem Lichte, und wenn die Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat, so ist die Erbinerde mit einem grünen Scheine in der Flamme umgeben, der so auffallend ist, dass man glauben könnte, derselbe sei durch eine Verflüchtigung der Substanz bedingt und dieser Dampf veranlasse die hellen Streifen im Spectrum. In der That rührt dieser Schein aber nicht von einer Verflüchtigung der Erbinerde her, sondern ist eine einfache Folge der Irradiation, bedingt durch das ausserordentlich grosse Emissionsvermögen derselben. Es lässt sich diess leicht aus dem Umstande erkennen, dass der Schein sich nach allen Richtungen, nach oben und nach unten gleich weit ausdehnt, was natürlich bei den von Proben in der Flamme aufsteigenden Dämpfen niemals der Fall sein kann. Ein weiterer Beweis für diese Annahme ist noch die Thatsache, dass wenn man die glühende Erbinerde so nahe vor den Spalt des Spectroscopes bringt, dass man ohne das brechende Prisma ein deutliches Bild derselben erhalten würde, man ein schmales continuirliches Spectrum erhält, welches von intensiv hellen Streifen durchschnitten wird, die sich weder nach oben noch nach unten über die Grenze des Spectrums fortsetzen. Bei Körpern nun, welche in der Flamme flüchtig sind und deren Dämpfe ein Spectrum geben, sieht man stets, wenn sie in dieser Weise untersucht werden, unter dem continuirlichen Spectrum der festen Probe die Fortsetzung der Spectrallinien der glühenden Dämpfe. Von eben so grosser Beweiskraft ist folgender Versuch. Man hebe zwischen dem Auge und der glühenden Erbinerde einen Schirm mit schwarzem Rande langsam empor, so wird der über der Probe befindliche Schein sofort verschwinden, wenn man mit dem Schirme die glühende Erde selbst verdeckt. Das Spectrum ist also der festen glühenden Erde eigenthümlich und nicht ihrem Dampfe. Die Erbinerde ist demnach die einzige bekannte Substanz, welche unmittelbar beim einfachen Glühen ein Spectrum mit hellen Streifen gibt. Das Emissionsvermögen der Erbinerde lässt sich bedeutend erhöhen, wenn man die am Platindrath befindliche schwammige Erbinerde mit einer nicht zu concentrirten Phosphorsäurelösung tränkt und glüht. Diese Operation wiederholt man so oft, als noch die Deutlichkeit und

Schärfe des Spectrums vermehrt werden. Man darf dabei eine bestimmte Anzahl von Wiederholungen nicht überschreiten, da sonst die Deutlichkeit des Spectrums wieder abnimmt und man zuletzt ein höchst undeutliches und schwaches Spectrum erhält. Geht durch zu oftes Wiederholen dieser Operation die ganze Masse der Erbinerde in phosphorsaure Erbinerde über, so erhält man eine mehr oder weniger durchsichtige, geschmolzene oder gefrittete Masse, deren Emissionsvermögen nach dem Kirchhoff'schen Theorem natürlich geringer sein muss als das der nicht geschmolzenen, schwammigen Erde.

Man erhält nach der eben beschriebenen Methode ein Spectrum von ausserordentlicher Schönheit, dessen helle Streifen etwa die gleiche Intensität und Deutlichkeit haben wie die grünen Barytlinien.

Von besonderem Interesse ist hierbei der Umstand, „dass man bei Vergleichung der Lichtmaxima der hellen Streifen mit den Lichtminimis der dunklen, welche die Absorptionsspectren der Erbinerdelösungen zeigen, findet, dass zwischen beiden eine vollkommene Coïncidenz besteht.“

Die Erbinerde ist also eine Substanz, welche die Umkehrung der hellen Spectralstreifen in dunkle Absorptionsstreifen auf die einfachste Art auszuführen gestattet. Sie ist ferner ein merkwürdiger Beleg für die theoretisch nicht vorauszusehende Thatsache, dass die Lage der Spectrallinien eines Körpers dieselbe bleiben kann, möge seine Temperatur unter 0° C. liegen oder Tausende von Graden betragen. Die Verfasser haben der Originalabhandlung eine Tafel mit den Spectren, welche eben besprochen worden sind, beigefügt.

5. **Beobachtungen über das elektrische Licht in höchst verdünnten Gasen von v. Waltenhofen.***) Unter diesem Titel veröffentlicht der Verfasser eine Reihe interessanter Versuche, deren Hauptresultate hier im Auszug gegeben werden sollen. Die höchsten Verdünnungen wurden mit der Kravogel'schen Luftpumpe erreicht, deren Construction als bekannt vorausgesetzt werden darf.

Als Hauptresultate werden angeführt:

1. Von jedem einzelnen Spectrum erlöschen — in Uebereinstimmung mit der von Plücker aufgestellten Regel — bei zunehmender Verdünnung die weniger brechbaren Streifen früher als die

*) Pogg. Annal. Bd. 126, p. 527.

brechbareren; es ist wahrscheinlich, dass sich diese Reihenfolge bewährt, so wie nicht eine zu geringe relative Helligkeit brechbarerer Spectrallinien eine scheinbare Ausnahme bedingt.

2. Treten mehrere Spectra gleichzeitig auf, so ist die Reihenfolge, in welcher dieselben bei zunehmender Verdünnung angegriffen oder ausgelöscht werden, von den relativen Intensitäten der vorhandenen Spectra, und in sofern von dem Mischungsverhältnisse des glühenden Gasgemenges abhängig.

3. Die Schichtungen des elektrischen Lichtes, welche bei zunehmender Verdünnung immer weiter auseinander rücken, werden bei noch höheren Verdünnungen unregelmässig und intermittirend um dann allmählich zu verschwinden, indem sie sich in einen continuirlichen Lichtstrom auflösen, der endlich selbst erlischt.

4. Die Verdünnung, bei welcher die Entladung erlischt, ist auch von der Wahl der Elektroden abhängig. Wird die Entladung zwischen Spitzen eingeleitet, so wird dieselbe auch bei mehr als zwanzigtausendfacher Verdünnung nicht aufhören.

v. Waltenhofen ist nun der Ansicht, dass sich unter Voraussetzung der beiden ersten Sätze über die zusammengesetzte Natur eines gasförmigen Körpers in gewissen Fällen entscheiden lasse. Zeigt sich z. B. bei der Beobachtung eines Spectrums bei fortgesetzter Verdünnung, dass eine Spectrallinie von grösserer Brechbarkeit, selbst bei gleicher oder grösserer Helligkeit im Vergleich mit einer andern, weniger brechbaren, doch früher verschwindet als diese, so muss man im Einklang mit den obigen Sätzen annehmen, dass das Spectrum eine Uebereinanderlagerung mindestens zweier, verschiedenen materiellen Trägern angehöriger Spectra sei. Diess würde natürlich auf die zusammengesetzte Natur des untersuchten Gases schliessen lassen.

Aus der Beobachtung des Spectrums des Stickstoffs, in welchem die violetten Streifen früher erlöschen als manche weniger brechbare (blaue und auch grüne) von kaum grösserer Helligkeit zieht W. einen interessanten, wenn auch vielleicht etwas kühnen Schluss, indem er sagt: Die Entdeckung dieser Thatsache macht die Zusammengesetztheit des Stickstoffes sehr wahrscheinlich.

Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen, welche die Wasserstoffgasflamme zeigt. W. F. Barett*) hat beobachtet, dass sich, wenn man die Wasserstoffgasflamme in Berührung mit verschiedenen Substanzen

*) Journ. de Chim. méd. 1866, p. 66.

bringt, um die Flamme herum und auf der Oberfläche der betreffenden Substanzen eine ziemlich intensiv blaue Färbung zeigt. Nach langem vergeblichem Forschen nach dem Grunde dieser Erscheinung fand der Verfasser, dass Körper, welche kurz vor dem Versuche zum Rothglühen erhitzt worden waren, die Färbung nicht zeigten. Hieraus ging hervor, dass entweder eine organische Substanz oder ein flüchtiger Körper diese Erscheinung verursache. Endlich fand Barett, dass der Schwefel die färbende Substanz sei und dass dieses Element verbreiteter in der Luft der „Laboratorien zu London" (dort sind seine Versuche angestellt worden) vorkomme, als man glaubt. Wir haben übrigens hierin eine einfache und empfindliche Methode den auf festen Körpern in Form von unsichtbarem Staub abgelagerten Schwefel zu erkennen. Jeder Körper, den man einige Zeit der Luft „in London" ausgesetzt hat, gibt diese blaue Färbung in Berührung mit einer Wasserstoffgasflamme. Ferner fand B., dass das Zinn eine eigenthümliche Wirkung auf die Wasserstoffgasflamme äussert. Lässt man auf Zinn eine solche Flamme wirken, so erscheint ein brillanter scharlachrother Flecken, der umgeben ist von einem schön grünen Ringe. Mit Hülfe dieser Erscheinung kann man, vorausgesetzt dass das Zinn die einzige Substanz ist, welche diese Erscheinung hervorbringt, die geringsten Spuren Zinn im Zink, Blei, Kupfer etc. nachweisen. Kein anderes Gas zeigt, in Berührung mit Zinn brennend, diese Färbung. Mehrere Körper, wie z. B. der Marmor, der Gyps, der Granit, der Sand zeigen nach dem Erhitzen in einer Wasserstoffgasflamme, wenn man diese plötzlich auslöscht, ein phosphorescirendes Bild derselben. Unter diesen Umständen zeigt die Kreide zuerst ein grünliches Phosphoresciren, welches sich in dem Maasse in grünes Licht verwandelt, als der kohlensaure Kalk in Aetzkalk verwandelt wird.

Schmelztiegel von Magnesia. Diese Tiegel wurden zuerst, vor etwa 20 Jahren von Thilorier zum Schmelzen von Platin angewandt; sie scheinen dann mehr oder weniger in Vergessenheit gerathen zu sein, bis sie in der neueren Zeit wieder von einigen französischen Chemikern warm empfohlen wurden.

Caron *) erklärt, dass sich Tiegel von Magnesia leicht durch Compression darstellen lassen; die so hergestellten Tiegel zeichnen sich durch grosse Dauerhaftigkeit und Unschmelzbarkeit aus. Caron hat derartige Tiegel seit 3 Jahren im Gebrauch, und trotzdem dass sie

*) Compt. rend. LXII, p. 298.

der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzt waren, widerstehen sie doch dem Feuer ohne sich zu contrahiren oder sonst in einer nachtheiligen Weise zu verändern. Ein grosser Vorzug dieser Tiegel besteht darin, dass sie mit dem Eisenoxyde keine schmelzbare Verbindung liefern, wie diess die kieselsäurehaltigen Tiegel thun; daher werden dieselben zu metallurgischen Zwecken besonders empfohlen. Saint-Claire-Deville berichtet auch, dass diese Tiegel täglich in seinem Laboratorium angewendet werden und dass er gar nicht alle Dienste beschreiben könne, welche ihm dieselben leisten.

Methode und Apparat zur Dampfdichtebestimmung von A. Graf Grabowski.*) Die sonst so vorzügliche Methode Gay-Lussac's zur Bestimmung der Dampfdichte gestattet bekanntlich nur die Anwendung einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur. Natanson**) hat versucht, die Gay-Lussac'sche Methode in der Weise zu modificiren, dass sie auch für höhere Temperaturen angewendet werden könne, doch scheint seine Modification in praxi wenig Eingang gefunden zu haben. In neuester Zeit hat nun Grabowski eine Methode und einen Apparat zur Dampfdichtebestimmung beschrieben, welche das ganze Verfahren vereinfacht und von manchen Fehlerquellen befreit, oder dieselben doch innerhalb enger Grenzen hält.

Als Dampfdichte oder das spec. Gewicht der Dämpfe bezeichnet man das Gewichtsverhältniss derselben zur Luft bei gleichem Volumen. Grabowski ist daher der Ansicht, „dass die Dampfdichten am Einfachsten und Genauesten erhalten werden, wenn man ein Volumen des zu untersuchenden Dampfes direct unter möglichst gleichen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes mit einem Volumen Luft vergleicht.“

Setzen wir

P = Gewicht eines Volumens Luft V.

P_1 = Gewicht eines Körpers, dessen Dampf unter denselben Verhältnissen das Volumen V_1 einnimmt, so erhalten wir für das spec. Gewicht

$$s = \frac{P_1 \cdot V}{P \cdot V_1};$$

ist ferner, für den Fall dass sie dabei nicht unter gleichem Drucke stehen,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138, p. 174.

**) Ebendaselbst Bd. 98, p. 301.

H = Druck der auf V lastet,

H_1 = Druck der auf V_1 lastet,

so erhalten wir

$$s = \frac{P_1 . V . H}{P . V_1 . H_1}.$$

Diese Werthe können nun bei Anwendung des zu beschreibenden Apparates für niedere und höhere Temperaturen leicht festgestellt werden.

Es ist bekannt, dass man bei Anwendung der Gay-Lussac'schen Methode mit demselben Quantum Substanz eine Reihe von Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen machen kann, und dass ferner diese Methode auch bei nicht ganz reinen Substanzen verhältnissmässig genauere Resultate liefert, als die von Dumas vorgeschlagene. Es ist daher die von Grabowski zur Vereinfachung und zur Verallgemeinerung dieser Methode unternommene Arbeit im höchsten Grade dankenswerth.

Lassen wir den Verfasser seine Modificationen mit eigenen Worten beschreiben:

„Ein Blick auf die beigegebene Zeichnung (Taf. IV) lässt die Construction des Apparates leicht erkennen. Die beiden Röhren (Fig. IV Vorderansicht und Fig. V Seitenansicht), deren jede auf der innern Seite eine Volums-, auf der äussern eine Längstheilung nach Millimetern besitzt, werden, von einem Halter getragen, in dem aus Eisenblech gefertigten Ofen (Fig. I) durch Gas, welches aus einem auf einem Stiel verschiebbaren Brenner (Fig. X) strömt, erhitzt. (Er hat die Einrichtung gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner, die auf einem halbringförmigen Rohre *v* aufgesetzt sind. Je zwei der oben etwas umgebogenen Kamine sind zusammengekoppelt. In der Zeichnung sind die letzten zwei abgenommen und in Fig. XI vergrössert dargestellt.) Der Ofen ist also eine Art Luftbad. Fig. III zeigt ihn im Durchschnitt. Der Raum *o* zwischen den Wänden *aa* ist mit Asche gefüllt. Die vordere Beobachtungsspalte ist mit einem Glasstreifen verschlossen; in der hinteren kann der Brenner auf und ab bewegt werden, wie Fig. III zeigt.

Die innere Wand *b* des Ofens, innerhalb deren sich die Röhren befinden, ist, um das Ablesen zu erleichtern, mit Kalk ausgeweisst. Der Boden des Ofens (Fig. II) hat einige Ausschnitte *c*, *c*, *c*, *c*, für den Luftwechsel. Das Ganze ruht auf einem festen eisernen Dreifusse *e*. Was die Grössenverhältnisse anbetrifft, zeigen Fig. I—V, X u. XI den Ofen, die Röhren und den Brenner in $^1/_5$ der natürlichen Grösse; der Ofen hat eine Höhe von 50 Cm. bei 18 Cm. für den äussern Durchschnitt und 7 Cm. für den des Luftbades *v*. Die Röhren *f* und *g*

sind **ganz gleich weit** im Durchmesser von etwa 1,8 Cm. bei einer Länge von 50 Cm. für *f* und 49 Cm. für *g* zu nehmen. Fig. VI—IX stellen in natürlicher Grösse im Profil und Grundrisse den seiner Bestimmung entsprechend geformten Eisenblock *i*, die beiden Spangen *l*, *l*, und den diese drei Stücke verbindenden 75 Cm. langen viereckigen Eisenstab *k* dar.

Die längere für die Luft bestimmte Röhre *f* wird auf gewöhnliche Weise mit Quecksilber gefüllt und in die Schale *s*, in die man zuvor etwa 6 Cm. hoch Quecksilber gegossen hat, aufgestellt. Möglichst luftfrei wird nun die kürzere, für die Substanz bestimmte Röhre *g*, bis auf etwa 1 Cm. mit Quecksilber gefüllt, das die gewogene Substanz enthaltende Glaskügelchen*) hineingelegt und ein fester, durchbohrter Kork *h* darauf gesteckt. Derselbe ist, was seine Dimensionen anbetrifft, so genommen, dass durch den herausstehenden Theil desselben die Länge der beiden Röhren, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, ausgeglichen wird. Beim Hineindrücken des Korkes wird das Substanzkügelchen in das Quecksilber luftfrei getaucht und steigt beim Aufstellen der Röhre in deren obern Theil. Sie wird nun in die Schale gesetzt und mit Quecksilber abgesperrt.

Jetzt wird der Eisenstab *k*, an dem man die beiden Doppellspangen *ll* möglichst hoch geschoben, mit der untern Spitze in ein in der Mitte der Schale *s* sich befindendes Grübchen eingesetzt, die beiden Röhren auf den Block *i* in die für sie bestimmten Vertiefungen *mm* gebracht, die beiden Spangen auf sie geschoben und die eine ziemlich unten, die andere oben mit dem Schräubchen an den Stab befestigt, wodurch die Röhren einen vollständig festen und sichern Stand erhalten. An das obere Spangenschräubchen hängt man ein möglichst kurzes Thermometer, wenn man nicht weit über 300° C. zu erhitzen gedenkt, und ungefähr wissen will, bei welcher Temperatur die Dampfdichtebestimmung gemacht worden.**) Sonst leistet die Luftröhre zugleich den Dienst eines Luftthermometers.

---

*) Bei der angegebenen Dimension der Röhren sind je nach der Flüchtigkeit der Substanz und je nach der Temperatur, bis zu der man gehen will, 30—100 Mgrm. Substanzgewicht zu nehmen.

**) Verf. überzeugte sich durch Thermometer, dass während des Versuches in gleichen Höhen eine ganz gleiche Temperatur in den Röhren herrscht, während in verschiedenen Höhen merkliche Differenzen wahrnehmbar sind. Solche Differenzen in verschiedenen Höhen können aber auf die Richtigkeit der Methode von keinem Einfluss sein.

Nachdem der Dreifuss *e* so gestellt worden, dass die Schale *s* sammt dem die Röhren tragenden Gestell in dessen Mitte zu stehen kommt, wird der Ofen darüber geschoben, so dass der Eisenstab *k* mit seiner Spitze durch die dazu bestimmte Oeffnung *u* heraustritt und ersterer auf den Dreifuss *e* zu ruhen kommt. Die Schale *s* wird nun sammt den Röhren, wenn es nothwendig ist, mittelst untergelegter Brettchen um so viel höher gestellt, als das obere Knie des Eisenstabes *k* es erlaubt; zugleich werden durch Verschieben der Schale die Röhren in eine vollständig senkrechte Lage gebracht.

Der Gasbrenner, der zuvor in den Ofen so gesteckt worden, dass sein Stiel aus der hintern Spalte hervorragt (Fig. III), wird auf seinen Halter gesetzt und so hoch festgeschraubt, dass seine Flamme etwa 5 Cm. unterhalb der Röhren den Ofen bespült. Um letzteren vor der Abkühlung mehr zu schützen, wird eine durchlöcherte Blechplatte aufgelegt, so wie auch der Schieber *d*, so viel der Stiel des Brenners es erlaubt, heruntergelassen.

Man stellt sich jetzt vor die Beobachtungsspalte und dreht mit der Hand ab und zu den die Röhren tragenden Eisenstab, damit sie gleichmässig erhitzt werden. Um bequem mit der Hand hineinlangen zu können, muss ein Zwischenraum von etwa 6 Cm. zwischen dem Oberrand der Schale und dem Ring des Dreifusses gelassen werden.

Bald sieht man das Glaskügelchen platzen und die Dämpfe der Substanz die Quecksilbersäule herabdrücken. In dem Maasse, als man mit dem Gasbrenner tiefer rückt, wobei jedoch die Flamme stets unter dem Niveau des Quecksilbers das Luftbad *b* bespülen muss, nehmen die Dämpfe ein grösseres Volumen ein. Hat die Substanz bereits vollständig die Dampfform angenommen, so fängt man an die Luft in die für sie bestimmte Röhre *f* hineinzulassen, was ganz leicht mittelst des Fig. XII in der Hälfte der natürlichen Grösse dargestellten kleinen Apparates ausführbar ist.

r ist ein etwa 1,5 Cm. weites und 4 Cm. langes Kautschukrohr, das an beiden Enden mit gut schliessenden Korken versehen ist, in die ihrerseits von der einen Seite ein enges, in eine umgebogene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen *p*, von der andern ein ebensolches kürzeres, gerades *q*, auf das ein Kautschukröhrchen *t* genau passt, gesteckt sind.

Fährt man mit der Glasröhre *p* von unten in die Luftröhre und drückt mit der einen Hand das Kautschukrohr *r* zusammen, während man mit der anderen das Kautschukrohr *t* fest zusammenpresst, so wird die in der Röhre *r* enthaltene Luft in die Luftröhre überge-

führt. Hört der Druck auf die beiden Kautschukröhren auf, so tritt äussere Luft in sie hinein, die man wieder in die Luftröhre hineinpresst, was man so lange wiederholt, bis das Luftvolum möglichst gleich dem Dampfvolum ist.*) Dieses ist leicht zu erzielen, da man es in seiner Gewalt hat, nicht über ein Zehntel CC. Luft auf einmal hineinzulassen.**)

Man kann nun anfangen, die Volumverhältnisse der Substanzdämpfe und der Luft zu notiren. Da man möglichst gleichzeitig beide Volumina zu bestimmen hat, so muss man beide Röhren so stellen, dass die Volumscalen nebeneinander zu stehen kommen, so wie vor jeder Ablesung die Röhren nebst ihrem Gestell einigemale herumgedreht werden müssen, um die Gleichmässigkeit der Temperatur in beiden zu sichern.

Nach jeder Volumsnotirung wird auch die Quecksilbersäule, unter deren Druck sie stehen, bestimmt, indem an der Millimeterscala die Höhe der Säule über dem Niveau in der Schale abgelesen und vermerkt wird.“

Man macht nun eine Reihe von Volumsnotirungen und zwar bei verschiedenen Temperaturen, indem man mit Hülfe der Gasflamme die Temperatur steigert oder vermindert. Nach dem Auslöschen der Flamme vermerkt man den herrschenden Barometerstand. Mit Ausnahme des Gewichtes der verwendeten Luft, welches man erst berechnet, wenn dieselbe die Temperatur der Umgebung angenommen hat, sind jetzt alle Daten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gegeben.

Der Ofen wird nach beendigtem Versuch, um die Abkühlung zu beschleunigen, abgenommen und die Röhren mit Hülfe von Klemmen in ihrer verticalen Lage erhalten.

Sobald die Luft und das absperrende Quecksilber die Temperatur der Umgebung angenommen haben, notirt man das Volum der Luft, die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau in der Schale, und den herrschenden Barometerstand. (Für den Fall, dass sich letzterer verändert haben sollte.)

---

*) Je genauer diese Bedingung erfüllt wird, um so schärfer fallen die Resultate aus.

**) Will man getrocknete Luft anwenden, so verbindet man die Kautschukröhre *t* mit einem Gasometer, das dieselbe enthält. Zweckmässig würde auch der Hlasiwetz'sche Apparat zum Ueberführen bestimmter Gasvolumina (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 97, p. 241) gebraucht werden können.

Man kann nach dem Erkalten der Substanzröhre sehen, ob das Quecksilber luftfrei gewesen ist und den durch die Luftblase entstehenden Fehler corrigiren, indem man das Volum der Luftblase bei der beobachteten Temperatur von dem Dampfvolum abzieht. Hat man nur wenig Substanz zu dem Versuche genommen, so darf man diese Correction nicht vernachlässigen, da der durch die Luftblase bedingte Fehler unter diesen Verhältnissen von Bedeutung werden kann. Für den Fall, dass die Substanz eine höhere Temperatur ohne Zersetzung nicht zu ertragen vermag, könnten die Zersetzungsproducte, falls sie sich beim Sinken der Temperatur nicht wieder vereinigt hätten, nach dem Erkalten gemessen und weiter untersucht werden. Nähme man Röhren von über 760 Millim. Länge, so könnte man, wie Wanklyn jüngst vorgeschlagen *), Dampfdichtebestimmungen bei sehr vermindertem Drucke ausführen.

Nach der Gleichung

$$s = \frac{P_1 \,.\, V \,.\, H}{P \,.\, V_1 \,.\, H_1}$$

kann man nun das spec. Gew. berechnen. P_1, V, V_1 werden direct bestimmt. P (das Gewicht der verwendeten Luft) findet man, indem man die Luft erst die Umgebungstemperatur annehmen lässt, darauf ihre Temperatur und den Druck unter dem sie steht bestimmt, dann das Gewicht eines CC. Luft unter diesen Verhältnissen berechnet; wenn man diese Zahl mit der Anzahl der gemessenen CC. multiplicirt, so erhält man das gesuchte Gewicht P.

Subtrahirt man die Quecksilbersäulen h und h_1, unter deren Druck die Luft und der untersuchte Dampf bei jeder Notirung gestanden, von dem herrschenden Barometerstande, so findet man die Grösse H und H_1. Die Höhe der Quecksilbersäulen h und h_1 kann man direct an der Millimetertheilung jeder Röhre ablesen.

Nun wiegt

$$1 \text{ CC. Luft} = \frac{1{,}293187\ (B_0 - H_0)}{760\,.\,(1 + 0{,}003665\,.\,t^0)} \text{ Milligrm.}$$

Folgende Tabelle enthält für die Temperatur zwischen 10—25° C.

$$\text{den Werth } \frac{1{,}293187}{760\,.\,(1 + 0{,}003665\,.\,t^0)}.$$

Man hat daher den der Temperatur entsprechenden Werth aus der Tabelle nur mit $B_0 - H_0$ zu multipliciren, um das Gewicht eines

*) Chem. Centralbl. 1865, p. 918.

CC. Luft unter dem Druck und der Temperatur, unter denen er gemessen, zu erhalten.

t°	Coefficient.	t°	Coefficient.	t°	Coefficient.	t°	Coefficient.
10	0,001641	14	0,001619	18	0,001596	22	0,001575
11	0,001636	15	0,001613	19	0,001591	23	0,001569
12	0,001630	16	0,001607	20	0,001585	24	0,001564
13	0,001624	17	0,001602	21	0,001580	25	0,001559

Da es auf das Verhältniss $\frac{h}{h_1}$ ankommt, so wäre man genöthigt eine Correctur anzubringen, wenn der Unterschied zwischen den beiden Säulen gross wäre. Diese Correctur bezüglich des Temperaturunterschiedes kann sich jedoch nicht auf die ganzen Säulen, sondern nur auf den Theil $h - h_1$ (wenn $h > h_1$) beziehen; man hat es aber beim Experimentiren vollständig in seiner Gewalt h und h_1 sehr nahe gleichzustellen. Beträgt der Höhenunterschied der beiden Quecksilbersäulen 10 Millim., so würde sich bei der Berechnung der Dampfdichte, bei Vernachlässigung der Correctur für den Temperaturunterschied beider Säulen, selbst bei höherer Temperatur im Schlussresultate nur ein Fehler von etwa $^1/_{1000}$ herausstellen. Eine solche Differenz dürfte man wohl unberücksichtigt lassen.

Daher zieht man einfach die direct abgelesenen Quecksilbersäulen h und h_1 vom corrigirten oder nicht corrigirten herrschenden Barometerstand (B) ab, wobei man erhält

$$B - h = H \text{ und } B - h_1 = H_1\ ^*).$$

Sind die Quecksilbersäulen h und h_1 **ganz gleich**, so ist auch $H = H_1$ und, wenn die beiden Röhren gleich weit sind, auch $V = V_1$ daher $\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1} = 1$; demnach, da $S = \frac{P_1 \cdot V \cdot H}{P \cdot V_1 \cdot H_1}$ ist, in diesem Falle $S = \frac{P_1}{P}$ und es muss die Dampfdichtebestimmung, wenn die Substanz

*) $\frac{P_1}{P}$ bleibt für alle Notirungen constant und nur $\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1}$ wechselt; man verwendet daher zweckmässig die Zeit, während deren die Substanzröhre sich abkühlt, um letzteren Werth für jede Notirung auszurechnen, der dann mit dem Werthe $\frac{P_1}{P}$ multiplicirt wird.

richtig gewogen und die Volumina richtig abgelesen wurden, ganz genau ausfallen. Wenn es auch nicht immer möglich ist, das die Genauigkeit bedingende Verhältniss vollkommen herzustellen, so ist es doch jedenfalls möglich, den Fehler in sehr engen Grenzen zu halten.

Schliesslich zeigt der Verf. noch an folgendem Beispiel, auf welche Weise man am zweckmässigsten die Notirungen aufschreibt und zusammenstellt.

Dampfdichtebestimmung des Xylylalkohols.
Substanzgewicht P_1 = 36,2 Mgrm.
Auf 0° corrigirter Barometerstand B = 710,0 Millim.

Notirungstabelle.

T°	Luftröhre			Substanzröhre			$\frac{V \cdot H}{V_1 \cdot H_1}$	$\times \frac{P_1}{P} =$	S
	V	h	$\frac{H}{B-h}$	V_1	h_1	$\frac{H_1}{B-h_1}$			
220	26,0	356	354	25,7	357	353	1,015	4,151	4,213
230	26,3	355	355	26,1	356	354	1,011	4,151	4,197
240	26,7	353	357	26,4	354	356	1,014	4,151	4.209
250	27,2	351	359	26,9	352	358	1,014	4,151	4,209
260	27,6	350	360	27,3	351	359	1,014	4,151	4,209
270	28,0	348	362	27,7	349	361	1,014	4,151	4,209
280	28,5	346	364	28,2	348	362	1,016	4,151	4,217
290	28,8	345	365	28,6	346	364	1,010	4,151	4.193
280	28,4	346	364	28,2	348	362	1,013	4,151	4,205
270	28,0	348	362	27,8	349	361	1,010	4,151	4,193
260	27,7	349	361	27,3	351	359	1,020	4,151	4,234
250	27,2	351	359	26,8	353	357	1,021	4,151	4,238

Erkaltetes Luftvolum 17,1 CC. bei 17° C. und 391,6 Millim. auf 0° reducirtem Quecksilberstand in der Röhre.

Barometer	710,0	Millim.
Quecksilberstand in der Röhre	391,6	»
Druck	318,4	Millim.

Gewicht eines CC. Luft für diesen Druck und 17° C. = 0,510 Milligramm.

Gewicht der Luft: P = 17,1 × 0,510 = 8,271 Milligramme.

$$\text{Hieraus } \frac{P_1}{P} = 4,151.$$

Gefundenes spec. Gewicht im Mittel von 12 Notirungen 4,211.
Theoretisches spec. Gew. 4,215.

Folgende Resultate wurden mit Hülfe der eben beschriebenen Methode erhalten.

Phenylalkohol: gefunden 3,202; 3,226; 3,237; 3,228; 3,241; 3,239; 3,236, 3,233; 3,231. Im Mittel 3,230. Theoretische Dampfdichte 3,248.

Benzol: gefunden 2,672; 2,675; 2,672; 2,683; 2,690; 2,689; 2,678; 2,675. Im Mittel 2,679. Theoretische Dampfdichte 2,695.

Benzaldehyd: gefunden 3,653; 3,649; 3,654; 3,660; 3,657; 3,659; 3,655; 3,655; 3,658; 3,657. Im Mittel 3,656. Theoretische Dampfdichte 3,662.

Aus diesen Zahlen erhellt zur Genüge die grosse Genauigkeit, deren die Methode fähig ist. Sie kann natürlich nur für Substanzen angewendet werden, welche vom Quecksilber nicht zersetzt werden.

Grabowski schlägt für solche Körper folgende Modification der Dumas'schen Methode vor. Der mit trockener Luft gefüllte Ballon wird im Oelbad auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, zugeschmolzen und nach der Erkaltung gewogen. Dieselbe Procedur nimmt man mit dem mit Dampf gefüllten Ballon vor.

Ist der Rauminhalt des Ballons und hieraus sein luftleeres Gewicht (G_0) bekannt und zieht man dieses von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons (G) und von dem des mit Dampf gefüllten (G_1) ab, so erhält man (vorausgesetzt, dass der Barometerstand sich während der Dauer des Versuches nicht geändert hat) das spec. Gew. der untersuchten Substanz aus der Gleichung:

$$S = \frac{G_1 - G_0}{G - G_0}.$$

Löslichkeit einiger Metalloxyde in geschmolzenen ätzenden Alkalien von St. Meunier.*) Einige Metalloxyde haben die Eigenschaft sich in geschmolzenem Aetzkali leicht zu lösen. Derartige Metalloxyde sind Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd. Wenn man in geschmolzenes Aetzkali Quecksilberoxyd einträgt, so löst sich dasselbe leicht und ohne Gasentwickelung auf. Die Lösung ist bei Anwendung von reinem Material farblos, im andern Falle mehr oder we-

*) Compt. rend. 60. 557.

niger grün gefärbt. Die Menge des gelösten Quecksilberoxydes ist sehr bedeutend, doch kann man dieselbe nicht genau bestimmen, weil in dem Maasse, als die Menge des gelösten Quecksilberoxydes steigt, sich die Temperatur der Lösung erhöht; hierbei entweicht Sauerstoff und alles neu hinzugefügte Quecksilberoxyd ersetzt immer nur das zerstörte. Die Masse wird hierbei gelb und immer dickflüssiger. Will man ein Product von constanter Zusammensetzung erhalten, so schmelzt man Kali in einer Silberschale und trägt, ehe alles Kali geschmolzen, das Quecksilberoxyd ein, jedoch viel weniger als zur Sättigung des Kalis nothwendig ist. Man lässt, wenn alles Quecksilberoxyd gelöst ist, langsam erkalten. Die erkaltete Masse zeigt eine violettbraune Farbe. Man behandelt sie mit so viel Wasser als zur Lösung des überschüssigen Kalis erforderlich ist. Hierbei erhält man ein violettes und ein viel leichteres grünlich-graues Pulver, welche sich durch Decantation von einander trennen lassen; man trocknet sie dann auf unglasirtem Porzellan. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das violette Pulver zum grössten Theil aus durchsichtigen Krystallen bestehend, das grünlich-graue dagegen amorph. Die Zusammensetzung beider Körper ist nicht bekannt.

Durch anhaltendes Waschen wird das violette Pulver zersetzt, doch genügte selbst ein vierstündiges Kochen mit destillirtem Wasser nicht, ihm alles Kali zu entziehen. Verf. schlägt vor, das beigemengte Kali durch absoluten Alkohol oder dadurch zu entfernen, dass man die Verbindung etwas an der Luft zerfliessen lässt, nur ist es bei der letzteren Behandlungsweise sehr schwierig, den beigemengten grünen Körper zu entfernen.

Wird die Lösung des Quecksilberoxydes in Aetzkali tropfenweise in Wasser gegossen, so scheidet sich ein gelber, stets kalihaltiger, dem Quecksilberoxyd sehr ähnlicher Niederschlag ab, welcher sich in seinen Eigenschaften dem grünen Körper nähert. Derselbe wird auch erhalten, wenn man die Lösungen längere Zeit im Schmelzen erhält. Es ist hierbei gleichgültig, ob man rothes oder gelbes Quecksilberoxyd anwendet. Nimmt man Aetznatron statt Aetzkali, so erhält man bei gleicher Behandlung ein orange-braunes, krystallinisches Pulver.

Wie vorhin schon angeführt, löst sich auch Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd leicht in geschmolzenem Aetzkali und Aetznatron. Bei Anwendung von Wismuthoxyd muss man sehr vorsichtig operiren, indem sich dasselbe hierbei leicht höher oxydirt. Man erhält grauweisse, krystallinische Pulver. Cadmiumoxyd bildet graue, amorphe Verbindungen.

Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische. v. Hauer *) veröffentlichte eine sehr interessante Abhandlung über Löslichkeitsverhältnisse, deren Hauptresultate hier kurz angeführt werden sollen.

Bringt man irgend eine gesättigte, wässerige Salzlösung mit einem zweiten Salze in Berührung, so ist ein wesentlicher Unterschied bemerkbar, je nachdem das bereits in Lösung befindliche Salz mit jenem, welches der Flüssigkeit neu hinzugefügt wird, isomorph ist oder nicht.

v. Hauer ist der Ansicht, dass wohl kein Fall bekannt sei, in welchem eine in Wasser lösliche Verbindung, in die gesättigte Lösung einer zweiten mit ihr nicht isomorphen Verbindung gebracht, völlig unangegriffen bliebe, wenn auch erstere schwerer löslich ist wie die letztere.**) Von zwei nicht isomorphen Salzen vermag keines das zur Lösung des einen erforderliche Wasserquantum derart zu binden oder zu erfüllen, dass hierdurch die Löslichkeitscapacität dieser Flüssigkeitsmenge für das andere völlig aufgehoben erschiene.

Ein hiervon abweichendes Verhalten zeigt eine Lösung eines Salzes gegen ein anderes isomorphes Salz. Es ist eine bekannte Thatsache, dass ein Krystall, in die gesättigte Lösung eines isomorphen Salzes gebracht, unmittelbar fortwachsen kann ohne vorher von der Flüssigkeit angeätzt zu werden. Diess beweist auf das Unwiderleglichste, dass die Gegenwart des einen Salzes in der Flüssigkeit, dieser das Vermögen von dem andern noch etwas aufzulösen in manchen Fällen ganz benehmen kann. Sogar ein Krystall des leichter löslichen von zwei isomorphen Salzen kann in der Lösung des schwerer löslichen unmittelbar fortwachsen, wenn zuvor die Flüssigkeit mit einem dritten isomorphen Salze, welches eine grössere Löslichkeit wie beide besitzt, gesättigt wird.

---

*) Sitzungsberichte der kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Febr. 1866.

**) v. H. betrachtet von je zwei Salzen dasjenige als schwerer löslich, von welchem sich in der gleichen Gewichtsmenge der Lösung, bei gleicher Temperatur dem absoluten Gewichte nach weniger an wasserfreier Substanz befindet. 100 Thle. einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd enthalten bei 19° C. 35,80 Thle. PbO, NO_5 und 100 Thle. einer gesättigten Lösung von schwefelsaurer Magnesia enthalten bei der gleichen Temperatur 53,34 Thle. $MgO, SO_3 + 7$ aq., also nur 26,02 Thle. MgO, SO_3. Nach v. H. würde demnach die schwefelsaure Magnesia als schwerer löslich zu betrachten sein.

Bei isomorphen Verbindungen entscheidet einfach ihre relative Löslichkeit darüber, ob das zweite in eine Lösung gebrachte Salz intact bleibt oder nicht. Während das leichter lösliche die Flüssigkeit für das schwerer lösliche vollkommen abstumpft, nimmt umgekehrt die gesättigte Lösung des schwerer löslichen noch eine bestimmte Quantität von dem leichter löslichen Salze auf. Isomorphe Verbindungen ersetzen sich demnach in den Lösungen in irgend einem Verhältnisse.

Ist die Löslichkeit zweier isomorpher Salze sehr verschieden, so tritt eine eigenthümliche Reaction ein. Bringt man nämlich in die gesättigte Lösung des schwerer löslichen Salzes Krystalle des leichter löslichen, so findet selbst bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar eine partielle Verdrängung des ersteren aus der Flüssigkeit statt, indem das leichter lösliche Salz dem schwerer löslichen das Wasser entzieht, wodurch dieses aus der Lösung gefällt wird. Wenn auch diese Fällung nie eine vollständige ist, so geht sie doch, wenn die Löslichkeit beider Salze stark differirt, so weit, dass oft von dem schwerer löslichen Salze sich nur eine sehr kleine Quantität in der Lösung erhalten kann.

Für das Zusammenkrystallisiren mehrerer isomorpher Salze sind aus diesem Grunde sehr enge Grenzen gesteckt. Es wird eine nicht gesättigte Lösung, wenn sie durch Verdunsten eingeengt wird, stets vorwiegend das schwerer lösliche Salz absetzen, bis sie so auf den Punkt gelangt, in welchem das schwerer lösliche Salz nur in untergeordneter Menge vorhanden ist. Aus diesem Grunde sind daher grössere Krystalle, welche sich aus solchen Lösungen isomorpher Substanzen absetzen, sehr ungleichartig zusammengesetzt, indem der Kern relativ viel mehr von dem schwerer löslichen Salze enthält als die später darüber anschiessenden Schichten.

Wenn eine gesättigte Lösung des schwerer löslichen Salzes mit dem leichter löslichen versetzt wird, so geht der Austausch oder die Verdrängung des ersteren, unter quantitativ höherer Aufnahme des letzteren nur allmählich vor sich.

Aus dem Vorhergehenden musste man schliessen, dass eine vollständige Trennung zweier isomorpher Salze, die sich gemischt in einer Lösung befinden, resp. eine gänzliche Fällung des einen durch das andere, sich erreichen lässt. In der That ist diess auch möglich. Erhizt man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Strontian wiederholt unter Zusatz des Strontiansalzes, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von salpetersaurem Bleioxyd so lange ab, bis nur noch Spuren des Bleisalzes in der Lösung sich befinden.

In ausgezeichneter Weise zeigt sich diese Art der Fällung bei folgenden Salzgruppen, in denen jedes anfängliche Glied von den nachgesetzten aus der gesättigten Lösung zum grossen Theile verdrängt wird:

Thonerdealaun,
Chromalaun,
Eisenalaun,
salpetersaurer Baryt,
salpetersaures Bleioxyd,
salpetersaurer Strontian,
Chlorkalium,
Bromkalium,
Jodkalium,
Chlornatrium,
Bromnatrium,
Jodnatrium,
schwefelsaures Kali,
chromsaures Kali,
schwefelsaures Ammoniak.

Verf. gibt dann eine Anzahl numerischer Angaben, in Bezug auf welche jedoch auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss. Aus diesen Versuchen lassen sich vorläufig zwei bestimmte Fälle des Verhaltens isomorpher Salze in ihren gemischten Lösungen ableiten:

1. Die Gewichtsmenge der in 100 Thn. der gemischten Lösung enthaltenen Salze ist gleich der Gewichtsmenge, welche 100 Th. Lösung von dem leichter löslichen Salze derselben bei der gleichen Temperatur enthalten. Hier findet eine wirkliche Vertretung und zwar nach dem absoluten Gewichte statt. Dem Ersatze des einen durch das andere für die Sättigung oder Erfüllung des Löslichkeitsmediums (Wassers) ist aber durch ihre relative Löslichkeit eine gewisse Grenze gesetzt.

2. Die Gewichtsmenge der in 100 Thln. der gemischten Lösung enthaltenen Salze ist gleich dem procentischen Gehalt einer Lösung, welche von den sie componirenden Salzen das ihrer Löslichkeit bei gleicher Temperatur für sich entsprechende Quantum Salz, aber nur das der Löslichkeit des einen entsprechende Wasserquantum enthält. Die Menge des Lösungswassers entspricht in einigen Fällen jener, welche zur Auflösung des leichter löslichen Salzes, in anderen der, welche zur Auflösung des schwerer löslichen Salzes erforderlich ist. Hier findet also eine Vertretung des einen Salzes durch das andere

für die Sättigung des Lösungsmediums nicht statt, sondern eine Addirung des einen zur Lösung des andern.

Verf. behält die Beantwortung der Frage, ob auch andere Gruppen isomorpher Salze ein ähnliches, oder hiervon abweichendes Verhalten zeigen, einer späteren Mittheilung vor.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

R. Fresenius.

Flammenreactionen. R. Bunsen*) hat in einer höchst interessanten Abhandlung den hohen Werth der Flammenreactionen für analytische Zwecke dargelegt. Der reiche Inhalt der wichtigen Arbeit lässt sich ohne Schaden für die Sache nicht im Auszuge wiedergeben, und ich benutze daher gerne die Erlaubniss des Verfassers, die Abhandlung unverkürzt mitzutheilen.

„Fast alle Reactionen, welche man mittelst des Löthrohrs erhält, lassen sich, und zwar mit weit grösserer Leichtigkeit und Präcision, in der Flamme der nicht leuchtenden Lampe unmittelbar hervorbringen. Dabei hat die Lampenflamme vor der Löthrohrflamme noch besondere Eigenthümlichkeiten voraus, die sich zu Reactionen verwerthen lassen, durch welche die kleinsten Spuren mancher neben einander auftretender Stoffe oft noch da mit Sicherheit erkennbar sind, wo das Löthrohr und selbst feinere analytische Mittel den Beobachter im Stiche lassen.

Die Zahl der neuen Reactionen, welche sich auf diese Weise hervorbringen lassen, ist so gross, dass ich hier nur die hauptsächlichsten derselben hervorheben kann, und es denen, welche sich mit diesem Gegenstande vertraut machen wollen, überlassen muss, die hier beschriebenen Methoden nach naheliegenden Analogieen noch weiter in anderen Richtungen zu verfolgen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 138. 3.

I. Die nicht leuchtende Gasflamme und ihre Theile.

Die zu Reactionsversuchen dienende Gaslampe mit nicht leuchtender Flamme, welche Fig I auf Tafel V im 3 1/2 mal verkleinerten Maassstabe dargestellt ist, muss in richtigen Dimensionen construirt und namentlich mit einer drehbaren Hülse bei *a* zum Verschliessen und Oeffnen der Zuglöcher versehen sein, um für jede Grösse der Flamme den Luftzutritt reguliren zu können. Ebenso nöthig ist es, den conischen Schornstein *d d d d*, Fig. II, aus welchem die Flamme hervorbrennt, von solchen Dimensionen zu wählen, dass die Flamme vollkommen ruhig und ohne flackernde Bewegung brennt. Fig. II zeigt diese Flamme in natürlicher Grösse. Sie setzt sich aus folgenden drei Haupttheilen zusammen:

A) dem dunkelen Kegel *a*, *a*, *a a*, welcher die kalten, mit ungefähr 62 Proc. atmosphärischer Luft gemengten Leuchtgase enthält;

B) dem Flammenmantel *a*, *c a*, *b*, der von dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase gebildet wird;

C) leuchtende Spitze *a b a*, welche die normal bei geöffneten Zuglöchern brennende Lampe nicht zeigt, und welche jedesmal, wenn sie zu Reactionen benutzt werden soll, durch Zudrehen der Zuglöcher in erforderlicher Grösse hergestellt wird.

In diesen drei Haupttheilen der Flamme finden sich folgende sechs Reactionsräume:

1. Die Flammenbasis. Sie liegt bei *α*. Ihre Temperatur ist eine verhältnissmässig sehr niedrige, da das hier verbrennende Gas durch die von unten zuströmende kalte Luft abgekühlt wird und der kalte Rand des Brennerrohrs eine erhebliche Wärmemenge abführt. Werden Gemenge flammenfärbender Substanzen an diesen Theil der Flamme gebracht, so gelingt es oft, die leichter flüchtigen auf Augenblicke für sich zu verdampfen und dadurch Flammenfärbungen zu erhalten, die bei höheren Temperaturen nicht zum Vorschein kommen, weil sie durch Flammenfärbungen anderer mit verdampfender Stoffe verdeckt werden.

2. Der Schmelzraum liegt bei *β* etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äusseren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, wo dessen Dicke am Beträchtlichsten ist. Da in diesem Raume der Flamme die höchste Temperatur herrscht, so benutzt man ihn zur Prüfung der Stoffe auf

Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Emissionsvermögen und zu allen Schmelzprocessen in hoher Temperatur.

3. Der untere Oxydationsraum liegt im äusseren Rande des Schmelzraumes bei γ und eignet sich besonders zur Oxydation der in Glasflüssen aufgelösten Oxyde.

4. Der obere Oxydationsraum bei ε wird durch die obere nicht leuchtende Flammenspitze gebildet und wirkt am Kräftigsten bei völlig geöffneten Zuglöchern der Lampe. Man nimmt in ihm die Oxydation umfangreicherer Proben, das Abrösten flüchtiger Oxydationsproducte und überhaupt alle Oxydationen vor, für welche nicht allzuhohe Temperaturen erforderlich sind.

5. Der untere Reductionsraum liegt bei δ im inneren, dem dunkeln Kegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Da die reducirenden Gase an dieser Stelle noch mit unverbranntem atmosphärischem Sauerstoff gemengt sind, so bleiben hier manche Substanzen, die in der oberen Reductionsflamme desoxydirt werden, unverändert. Dieser Flammentheil gewährt daher sehr werthvolle Kennzeichen, die mit dem Löthrohr nicht erhalten werden können. Er ist besonders geeignet zu Reductionen auf Kohle und in Glasflüssen.

6. Der obere Reductionsraum wird durch die leuchtende Spitze η gebildet, welche über dem dunklen Flammenkegel entsteht, wenn man den Luftzutritt durch allmähliches Schliessen der Zuglöcher Fig. I a verringert. Hat man die leuchtende Spitze zu gross gemacht, so bedeckt sich ein in dieselbe gehaltenes, mit kaltem Wasser gefülltes Proberöhrchen mit einer Schicht von Kohlenruss, was niemals der Fall sein darf. Sie enthält keinen freien Sauerstoff, ist reich an abgeschiedener glühender Kohle und besitzt daher viel reducirendere Eigenschaften als die untere Reductionsflamme. Man benutzt sie besonders zur Reduction von Metallen, die man in Gestalt von Beschlägen auffangen will.

II. Methoden der Prüfung in den Reactionsräumen.

A. Verhalten der Stoffe für sich in höheren Temperaturen.

Dasselbe ist eines der wichtigsten Kennzeichen zur Nachweisung und Unterscheidung der Stoffe. Die Möglichkeit, durch die Lampenflamme allein eben so hohe und noch höhere Temperaturen als mit dem Löthrohr hervorzubringen, beruht lediglich darauf, dass man die

wärmestrahlende Oberfläche der zu erhitzenden Körper so klein als möglich macht. Die Vorrichtungen, mit denen man die Proben in die Flamme bringt, müssen daher äusserst klein gewählt werden. Der Platindraht, an welchem man Substanzen erhitzt, darf die Dicke eines Pferdehaares kaum überschreiten und bei Decimeterlänge nicht mehr als 0,034 Grm. wiegen. Mit dickeren Drähten würde man vergeblich versuchen, die im Folgenden beschriebenen Prüfungen auszuführen. Proben, die den Platindraht angreifen, oder an dessen benetzter Spitze nicht haften, werden auf einem Asbeststäbchen, deren man Hunderte aus einem mässig dicken steifen Faserbündel leicht abspalten kann, in die Flamme gehalten. Auch solche Stäbchen dürfen die Viertelsdicke eines gewöhnlichen Schwefelhölzchens nicht überschreiten. Decrepitirende Stoffe werden auf dem Lampenteller Fig. III mit der elastischen Stahlklinge *a* des Messers Fig. IV zum feinsten Pulver zerdrückt und auf ein befeuchtetes Filtrirpapierstreifchen von ungefähr 1 Quadratcentimeter Oberfläche angesogen. Verbrennt man dieses mit der Platinpincette oder besser zwischen zwei Ringen von haarfeinem Platindraht gefasste Streifchen vorsichtig in der Flamme, so bleibt die Probe in Gestalt einer zusammenhängenden Kruste zurück, die sich nun ohne Schwierigkeit in der Flamme behandeln lässt.

Hat man Körper in einem der Reactionsräume längere Zeit zu erhitzen, so bedient man sich des Stativs Fig. V. Der an der Trägervorrichtung *A* befestigte Arm *a* ist um den senkrechten Stativstab, gegen welchen er mit einer schwachen Feder, wie bei *B* ersichtlich, angedrückt wird, drehbar und in verticaler Richtung auf und ab verschiebbar. Auf diesen Trägerarm steckt man das Glasröhrchen Fig. VI, an welchem der zu erhitzende feine Platindraht angeschmolzen ist. Asbestfädchen steckt man in die vorn verengerte Glasröhre *b*, Fig V, welche sich in der Hülse der Trägervorrichtung *A* vor- und zurückschieben und ausserdem noch ebenso an dem Stativ bewegen lässt, wie der an derselben Trägervorrichtung befestigte Arm *a*. Die in gleicher Weise bewegliche Trägervorrichtung *B*, an demselben Stativ Fig. V, hat einen Halterarm mit Klammer zur Aufnahme von Proberöhrchen, die an einer bestimmten Stelle der Flamme längere Zeit erhitzt werden sollen. Der drehbare kleine Teller *C* ist mit 9 Stiften versehen, welche als Träger für die im Gebrauch befindlichen oder abzulegenden Glasröhren (Fig. VI) dienen. Mittelst dieser Vorrichtungen bringt man einige Stäubchen der zu untersuchenden Proben in die Flamme und beobachtet ihr Verhalten von der niedrigsten bis zur höchsten Tem-

peratur, indem man die Probe nach jedem Wechsel der Temperatur mit der Loupe betrachtet. Man kann bei der Erhitzung 6 Temperaturgrade anwenden, die sich nach der Gluth des feinen Platindrathes, an dem die Probe in die Flamme gehalten wird, oder den man eigens zu diesem Zweck in die Flamme bringt, mit hinlänglicher Genauigkeit abschätzen lassen, nämlich:

1. unter der Rothgluth,
2. beginnende Rothgluth,
3. Rothgluth,
4. beginnende Weissgluth,
5. Weissgluth,
6. strahlende Weissgluth.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass man diese Hitzgrade niemals an den Glutherscheinungen der Proben selbst schätzen darf, da das Leuchten substanziell verschiedener Stoffe nicht sowohl von der Temperatur, als vielmehr zugleich auch von ihrem specifischen Emissionsvermögen abhängt.

Beim Erhitzen der Proben kommen folgende Erscheinungen in Betracht:

1. Lichtemission. — Man prüft die Stoffe auf ihr Emissionsvermögen, indem man sie am Platindraht in die heisseste Stelle des Schmelzraumes bringt. Die Probe ist von schwachem Emissionsvermögen, wenn sie weniger leuchtet als der Platindraht, von mittlerem Emmissionsvermögen, wenn beide ungefähr gleichleuchtend erscheinen, und von starkem Emissionsvermögen, wenn der Lichtglanz der Probe den des Platins übertrifft. Die meisten festen Körper glühen mit weissem Lichte, andere, wie z. B. die Erbinerde, mit gefärbtem. Einzelne Verbindungen, z. B. manche des Osmiums, der Kohle, des Molybdäns u. s. w. verflüchtigen sich und scheiden feinzertheilte feste Körper aus, welche die ganze Flamme leuchtend machen. Gase und Dämpfe zeigen immer ein geringeres Emissionsvermögen als geschmolzene Körper und diese gewöhnlich ein geringeres als feste. Bei den Versuchen ist die Form der geprüften Probe stets anzugeben, da das Emissionsvermögen wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit derselben mit abhängt. So hat z. B. compacte Thonerde, wie sie aus dem Hydrat durch langsame Temperaturerhöhung erhalten wird, nur ein mittleres Emissionsvermögen, schwammig poröse, durch rasches Glühen des schwefelsauren Salzes dargestellte dagegen ein sehr starkes.

2. Die Schmelzbarkeit wird nach den vorerwähnten 6 Gluthtemperaturen bestimmt. Man beobachtet dabei während der gesteigerten Erhitzungen, mit der Loupe, ob die Probe an Volumen schwindet, sich aufbläht, ob sie bei oder über der Schmelzhitze Blasen wirft, ob sie nach dem Erkalten durchsichtig ist, und welche Farbenveränderungen sie während oder nach der Behandlung im Feuer erleidet.

3. Die Flüchtigkeit prüft man dadurch, dass man gleich schwere Perlen der Probe am Platindraht im Schmelzraum der Flamme verdampfen lässt und dabei die Zeit, die zu ihrer Verflüchtigung nöthig ist, am Einfachsten mittelst eines Metronomen, misst. Der Zeitpunkt, wo die Substanz vollständig in Dampf verwandelt ist, lässt sich sehr genau, oft bis auf Bruchtheile einer Secunde, an dem plötzlichen Verschwinden der Flammenfärbung erkennen. Der zur Aufnahme der Perle dienende Platindraht wird, wie Fig. VII zeigt, in einem Proberohr vor der Luftfeuchtigkeit beim Wägen geschützt. Ist derselbe mit dem ihn umschliessenden Proberohr ein für allemal auf der Wage tarirt und das Gewicht der zu verflüchtigenden Perle der Tara hinzugefügt, so lässt sich die Abwägung sehr rasch ausführen, indem man die Perle durch Verflüchtigen oder Anschmelzen von Substanzen nach Bedarf leichter oder schwerer macht. Die Versuche werden am Zweckmässigsten mit ein Centigramm schweren Proben angestellt. Den Ort im Schmelzraum der Flamme, wo eine möglichst hohe, für die Dauer der vergleichenden Versuche völlig constante Temperatur herrscht, bestimmt man dadurch, dass man einen feinen, von dem Halterarm Fig. V *a* getragenen, rechtwinkelig an seiner Spitze nach unten umgebogenen Platindraht langsam durch den Schmelzraum hin- und herführt und an dem Punkte fixirt, wo er am Heftigsten weissglüht. Die zu verdampfenden Perlen werden jedesmal in gleicher Entfernung unter der Spitze dieses Drahtes auf das Sorgfältigste eingestellt. Dabei hat man darauf zu achten, dass sich während der Versuche die Dimensionen der Lampenflamme durch Störungen des Gasdrucks nicht erheblich ändern. Zur Maasseinheit für die Flüchtigkeit nimmt man am Bequemsten die Verdampfungszeit von 1 Centigramm Kochsalz. Nennt man diese Verdampfungszeit t_0 und die Verdampfungszeit einer anderen Substanz von gleichem Gewicht t_1, so ist die Flüchtigkeit f dieser Substanz verglichen mit der des Kochsalzes:

$$f = \frac{t_0}{t_1}.$$

Ich gebe als Beispiel die folgenden, von Dr. Hurtzig ausgeführ-

ten Versuche, denen ich noch die Flüchtigkeitsbestimmung des Chlorrubidiums und Chlorcäsiums hinzugefügt habe:

	Verdampfungszeit.	Flüchtigkeit.
Chlornatrium	84,25	1,000
Schwefelsaures Natron	1267,0	0,066
Kohlensaures Lithion	736,5	0,114
Schwefelsaures Kali	665,2	0.127
Kohlensaures Natron	632,0	0,133
Kohlensaures Kali	272,0	0,310
Chlorlithium	114,0	0,739
Chlorkalium	65,4	1,288
Bromnatrium	48,8	1,727
Bromkalium	41,0	2,055
Chlorrubidium	38,6	2,183
Jodnatrium	35,7	2,360
Chlorcäsium	31,3	2,717
Jodkalium	29,8	2,828.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dass sich das Verhältniss dieser Zahlen nicht unerheblich ändert, wenn die Verflüchtigungstemperaturen und die Gewichtsmenge der verflüchtigten Substanzen andere werden. Um so auffallender ist es, dass sich zwischen der Flüchtigkeit und dem Atomgewicht der leichter verdampfbaren analog constituirten Substanzen der aufgeführten Reihe eine angenäherte Relation ergibt, die man wohl kaum auf Rechnung eines Zufalls wird setzen können. Die folgenden Zahlen zeigen nämlich, dass bei den ohne Rückstand verdampfbaren Haloïdverbindungen die Flüchtigkeit im umgekehrten Verhältniss mit dem Atomgewicht wächst. Bezeichnet man mit A das Atomgewicht, mit F die Flüchtigkeit, so ergibt sich in der That nahezu

$$\frac{F}{A} = \text{Const.}$$

	A	F	$\frac{F}{A}$
Chlorlithium	42,49	0,739	0,0174
Chlornatrium	58,43	1,000	0,0171
Chlorkalium	74,57	1,288	0,0173
Bromnatrium	102,97	1,727	0,0168
Bromkalium	119,11	2,055	0,0173
Chlorrubidium	120,82	2,183	0,0181

	A	F	$\frac{F}{A}$
Jodnatrium	150,07	2,360	0,0157
Chlorcäsium	168,46	2,717	0,0161
Jodkalium	116,21	2,828	0,0170.

Tropfen von Wasser, Alkohol, Aether und anderen leicht flüchtigen Stoffen, die man am Platindraht in die Flamme bringt, gerathen selbst in dem heissesten Theile des Schmelzraumes nicht in's Kochen und zeigen daher unter diesen Umständen die Erscheinungen des Leidenfrost'schen Versuches.

4. Flammenfärbung. — Viele der in der Flamme flüchtigen Stoffe geben sich durch besondere Lichtarten, welche sie als glühende Gase aussenden, zu erkennen. Diese Färbungen erscheinen in dem oberen Oxydationsraum, wenn die sie erzeugenden Stoffe in den oberen Reductionsraum gebracht werden. Gemenge verschiedener flammenfärbender Stoffe werden in dem kältesten Theile der Flammenbasis geprüft, wo es oft gelingt, die Lichterscheinungen der leichter flüchtigen Stoffe unvermischt mit denen der schwerflüchtigeren auf Augenblicke hervorzubringen.

B. Oxydation und Reduction der Stoffe.

Um Substanzen an den Erscheinungen zu erkennen, welche sie bei der Oxydation und Reduction zeigen, und ihre Abscheidung in einer zur weiteren Untersuchung geeigneten Form zu bewirken, wendet man folgende Methoden an:

1. Reduction im Glasröhrchen. — Sie wird besonders benutzt um Quecksilber nachzuweisen, oder um Schwefel, Selen, Phosphor u. s. w. in Verbindung mit Natrium oder Magnesium abzuscheiden. Man bereitet sich im Vorrath 2 bis 3 Millim. weite, gegen 3 Centim. lange, sehr dünnwandige Glasröhrchen, deren man an 40 aus einem einzigen dünnen gewöhnlichen daumendicken Probirrohr dadurch herstellen kann, dass man ein solches in der Lampenflamme gleichmässig bis zum Erweichen des Glases erhitzt, langsam zu langen Röhren von der geforderten Weite auszieht und diese ausgezogenen, mit dem Schreibdiamanten eingeritzten Röhren in 6 bis 8 Centim. lange Stücke zerbricht, die man in der Mitte auszieht und an der ausgezogenen Stelle rund schmilzt. Die auf dem Lampenteller Fig. III mit der Stahlklinge Fig. IV *a* fein zermalmte Probe wird in diesen Röhrchen entweder mit Kohle und Soda, oder für sich mit Natrium oder auch Magnesium behandelt. Zu dem letzteren verwendet man

einige Millimeter lange Enden mässig dicken Magnesiumdrahts, die man in die im Glasröhrchen befindliche Probe einsenkt. Das Natrium wird sorgfältig mit Fliesspapier von Steinöl befreit und zwischen den Fingern zu einem kleinen Cylinder ausgerollt, den man im Röhrchen mit der Probe umgibt. Als Kohle dient am besten Terpentinölruss, den man an einer mit kaltem Wasser gefüllten Porcellanschale sich hat absetzen lassen. Ist das Röhrchen mit der darin befindlichen, von Wasser zuvor völlig befreiten Probe bis zum Schmelzen des Glases erhitzt, wobei gewöhnlich eine Feuererscheinung im Innern desselben sichtbar wird, so zerdrückt man es nach dem Erkalten unter einem Blättchen Papier mit der Stahlklinge auf dem Lampenteller, um die erhaltenen Reductionsproducte weiter zu prüfen.

2. Reduction im Kohlenstäbchen. — Sie gibt die Metalle zu Kügelchen geschmolzen oder als schwammige Masse und lässt sich oft noch sicher mit einem Stäubchen der Probe ausführen, das weniger als ein Milligramm wiegt.

Man nähert der Lampenflamme seitlich einen nicht verwitterten Krystall von kohlensaurem Natron und bestreicht mit dem daran entstehenden breiigen Tropfen ein gewöhnliches Schwefelhölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge. Wird dasselbe darauf langsam in der Lampenflamme um seine Axe gedreht, so bildet sich um das verkohlte Holz eine Kruste von festem kohlensaurem Natron, die bei dem Erhitzen im Schmelzraum der Flamme schmilzt und von der Kohle aufgesogen wird. Man erhält dadurch ein Kohlenstäbchen, das durch seine Sodaglasur vor dem leichteren Verbrennen geschützt bleibt. An die Spitze dieses Stäbchens bringt man die mit einem Tropfen des schmelzenden Sodakrystalls auf der Hand zu einer breiigen Masse mittelst des Messers Fig. IV gemischte Probe von der Grösse eines Hirsekorns. Nachdem dieselbe in der unteren Oxydationsflamme zum Schmelzen gebracht, führt man sie durch einen Theil des dunkelen Flammenkegels hindurch in den gegenüberliegenden heissesten Theil des unteren Reductionsraumes. Der Zeitpunkt, wo die Reduction vor sich geht, gibt sich durch ein heftiges Aufwallen der Soda zu erkennen, welches man nach einigen Augenblicken dadurch unterbricht, dass man die Probe am Kohlenstäbchen in dem dunkelen Kegel der Flamme erkalten lässt. Um das abgeschiedene Metall zu isoliren, wird das die Probe enthaltende Ende des Kohlenstäbchens mit den Fingern abgekniffen und mit einigen Tropfen Wasser in einem kleinen glatten Achatmörser zerrieben, wobei die Metallflitterchen meistens schon ohne weitere Abschläm-

mung der Kohle deutlich zum Vorschein kommen. Zur weiteren Untersuchung lassen sich diese Metallflitterchen leicht durch vorsichtiges wiederholtes Abschlämmen vollständig von Kohle und kohlensaurem Natron befreien und auf einem flachen Glasscherben, den man am Besten aus einer alten zerbrochenen dünnwandigen Digerirflasche*) ausgesprengt hat, überspülen und nach dem Abgiessen und Aufsaugen des Wassers mit Fliesspapier durch mässiges Erwärmen im trockenen Zustande erhalten. Einige Zehntel Milligramm der so isolirten Metalle genügen meistens schon, um davon eine Auflösung zu bereiten, die für alle charakteristischen Fällungen ausreicht, wenn man die Reagentien in einem hohlen capillaren Glasfaden aufsaugt, milligrammweise zutropft und die dabei eintretenden Vorgänge mit der Loupe beobachtet. Eisen, Kobalt und Nickel, welche im Kohlenstäbchen nicht zu Kugeln schmelzen, werden im Achatmörser mit der Spitze des magnetischen Federmessers Fig. IV *b* aus der mit Wasser zerriebenen Masse ausgezogen, am Messer selbst mit Wasser abgespült und hoch über der Flamme an der Messerspitze getrocknet. Zieht man die fest zwischen dem obersten Gliede des Daumens und dem untersten des Zeigefingers eingeklemmte Messerklinge durch die Finger und nähert man den abgestreiften Metallen die magnetische Messerspitze, so springen sie von der Hand an dieselbe und bilden ein bürstenartiges Büschel, das sich bequem mit der Loupe untersuchen und durch Berührung mit einer geschmolzenen Boraxperle in beliebiger Menge auf diese übertragen lässt. Den am Messer haftenden Rest streicht man auf ein Stückchen Fliesspapier ab, um ihn mit einem Tropfen Säure unter Erwärmen des Papiers über der Flamme zu lösen und mit Reagentien weiter zu prüfen.

3. Beschläge auf Porzellan. — Die flüchtigen, durch Wasserstoff und Kohle reducirbaren Elemente lassen sich entweder als solche, oder als Oxyde aus ihren Verbindungen abscheiden und in Gestalt von Absätzen auf Porzellan niederschlagen. Solche Absätze kann man ausserordentlich leicht in Jodide, Sulfide und andere Verbindungen überführen, die sehr charakteristische und werthvolle Erkennungsmerkmale abgeben. Die Absätze bestehen in der Mitte aus einer dickeren Schicht, welche nach allen Seiten ganz allmählich in einen hauchartigen Anflug übergehen, so dass man den dickeren Absatz als „Beschlag“ von dem

*) Uhrgläser sind dem Zerspringen zu sehr ausgesetzt, um zu solchen Versuchen benutzt werden zu können.

dünneren als „Anflug" zu unterscheiden hat. Beide zeigen mit ihren allmählichen Uebergängen alle Farbennuancen, die ihrer Substanz je nach den verschiedenen Graden der Zerkleinerung eigenthümlich sind. Ein Zehntel bis ein Milligramm reicht in vielen Fällen für diese Reactionen aus. Manche derselben übertreffen an Schärfe und Sicherheit die Marsh'sche Arsenikprobe und kommen den spectralanalytischen Methoden an Empfindlichkeit nahe.

Die zu erzeugenden Beschläge sind folgende:

a. Metallbeschlag wird erhalten, indem man in der einen Hand ein Stäubchen der Probe an einem Asbestfaden in die obere nicht zu umfangreiche Reductionsflamme bringt, während man mit der anderen Hand eine mit kaltem Wasser gefüllte, aussen glasirte, möglichst dünnwandige, 1 bis 1,2 Decimeter im Durchmesser haltende Porzellanschale dicht über den Asbestfaden in die obere Reductionsflamme hält. Die Metalle scheiden sich als kohlenschwarze, matte oder spiegelnde Beschläge und Anflüge aus. Selbst Blei, Zinn, Cadmium und Zink geben auf diese Weise reducirt Metallanflüge, die dem blossen Ansehen nach von einer Berussung des Porzellans durch Kohle nicht zu unterscheiden sind. Mittelst eines Glasstabes mit verdünnter Salpetersäure, die ungefähr 20 Proc. wasserfreie Salpetersäure enthält, betropft, zeigen diese Beschläge verschieden leichte Löslichkeit, die als Erkennungsmerkmal dienen kann.

b. Oxydbeschlag. — Man hält die mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale in den oberen Oxydationsraum der Flamme und verfährt im Uebrigen wie bei der Erzeugung von Metallbeschlägen. Wendet man zu dem Versuch nur ein Stäubchen der Probe an, so muss die Lampenflamme verhältnissmässig verkleinert werden, damit sich die Verflüchtigungsproducte nicht zu weit über die Porzellanfläche verbreiten.

Der Oxydbeschlag wird auf folgende Weise geprüft:

α. Man beobachtet seine Farbe, so wie die seines Anflugs.

β. Man überzeugt sich, ob ein Tropfen Zinnchlorür Reduction bewirkt.

γ. Erfolgt keine Reduction, so fügt man Aetznatron zum Zinnchlorür bis zur Auflösung des gefällten Zinnoxydulhydrats, und sieht, ob nun eine Reduction eingetreten ist.

δ. Man breitet einen Tropfen völlig neutrales salpetersaures Silberoxyd mit Hülfe eines Glasstabes auf dem Beschlage aus und bläst einen ammoniakalischen Luftstrom darauf, welchen man mit einer kleinen, Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Spritzflasche erzeugt, bei der das

Blasrohr unter der Flüssigkeit, das Spritzrohr dagegen unter dem Kork mündet. Entsteht ein Niederschlag, so beobachtet man dessen Farbe, und überzeugt sich durch längeres Anblasen von ammoniakalischer Luft oder Zutropfen von Ammoniakflüssigkeit, ob derselbe sich löst, oder welche Veränderungen er sonst dadurch erleidet.

c. Jodidbeschlag. — Derselbe wird einfach aus dem Oxydbeschlag dadurch erzeugt, dass man die erkaltete Schale, an welcher sich letzterer befindet, anhaucht, und auf das weithalsige mit Glasstöpsel gut verschliessbare Glas Fig. VIII stellt, welches zu rauchender Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure zerflossenen Jodphosphor enthält. Hat die Mischung die Eigenschaft zu rauchen durch Wasseranziehen verloren, so braucht man nur etwas wasserfreie Phosphorsäure zuzusetzen, um sie wieder rauchend zu erhalten. Stärkere, oft aus Jodüren und Jodiden gemischte und deshalb weniger gleichförmige Beschläge lassen sich dadurch hervorbringen, dass man den Oxydbeschlag mit einer concentrirten Lösung von Jod in Alkohol beräuchert, die man mittelst eines an einen Platindraht befestigten Asbestbündels brennend unter der noch mit Wasser gefüllten Schale hin und her bewegt. Wird dabei etwas wässerige, von Jod gebräunte Jodwasserstoffsäure an der Schale mitcondensirt, so verflüchtigt man dieselbe durch gelindes Erwärmen und Anblasen.

Die Prüfung des Beschlags besteht in Folgendem:

α. Man untersucht die Löslichkeit desselben einfach dadurch, dass man ihn, sobald die Schale erkaltet ist, anhaucht, wobei seine Farbe sich verändert oder ganz verschwindet, indem er sich in der Behauchung löst. Erwärmt man die Schale gelinde oder blässt man aus einiger Entfernung darauf, so kommt der Beschlag durch den die Verdampfung fördernden Luftstrom unverändert wieder zum Vorschein.

β. Man erzeugt die Ammoniakverbindung des Jodids, indem man ammoniakalische Luft darauf bläst und sieht, ob dabei die Farbe des Beschlags und Anflugs rasch, langsam oder gar nicht verschwindet, oder ob Farbenveränderungen dadurch herbeigeführt werden. Die verschiedene Färbung erscheint augenblicklich wieder, wenn man die Schale einige Augenblicke auf die Mündung eines mit rauchender Salzsäure gefüllten Gefässes stellt.

γ. Der Jodidbeschlag gibt ausserdem gewöhnlich mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak, sowie mit Zinnchlorür und Natronhydrat dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag.

d. Sulfidbeschlag. — Er wird am leichtesten aus dem Jodid-

beschlag dadurch erzeugt, dass man auf denselben einen schwefelammoniumhaltigen Luftstrom bläst und das überschüssige Schwefelammonium durch gelindes Erwärmen des Porzellans entfernt. Es ist zweckmässig während des Anblasens den sich bildenden Sulfidbeschlag von Zeit zu Zeit zu behauchen. Die mit dem Beschlag anzustellenden Versuche sind folgende:

α. Man überzeugt sich, ob derselbe durch Anhauchen oder Betropfen mit Wasser löslich ist. Oft haben die Sulfidbeschläge ganz gleiche Farbe mit den entsprechenden Jodidbeschlägen, sie unterscheiden sich dann aber gewöhnlich von diesen durch ihre Unlöslichkeit beim Anhauchen.

β. Man untersucht das Sulfid auf seine Löslichkeit in Schwefelammonium, indem man das letztere auf den Beschlag bläst und tropft.

4. Beschläge am Probirglase. — Unter Umständen ist es vortheilhaft, den Reductionsbeschlag nicht auf Porzellan, sondern an der unteren Wölbung eines grossen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Proberohrs Fig. V *D* aufzufangen, besonders wenn es sich darum handelt, erheblichere Mengen des Reductionsbeschlages zu weiteren Versuchen aufzusammeln. Man stellt den feinen Asbestfaden mit der daran haftenden Probe Fig. V *d* mittelst der als Halterarm dienenden Glasröhre *b* vor der Lampe so ein, dass es sich mit der Mitte des Reductionsraums in gleicher Höhe befindet, gibt dann dem Probirglase mit Hülfe des Halterarms *B* eine solche Lage, dass seine Wölbung dicht über den Asbestfaden *d* zu stehen kommt. Schiebt man endlich die Lampe unter das Probirglas, so findet sich der Asbestfaden mit der Probe im Reductionsraum. Je nachdem man den Apparat längere Zeit sich selbst überlässt, wobei man die Probe am Asbestfaden nöthigen Falls erneuert, kann man Beschläge von beliebiger Stärke herstellen. Da das Wasser sehr bald ins Kochen geräth, bringt man, um das Stossen beim Sieden zu vermeiden, mit dem Wasser einige Stückchen Marmor in das Probirglas.

III. Reactionen der Stoffe.

Man ordnet am Zweckmässigsten die durch unmittelbare Flammenreactionen erkennbaren Stoffe nach ihrem Verhalten bei der Oxydation und Reduction in folgende Gruppen und Untergruppen:

A. Zu Metall reducirbare flüchtige, als Beschläge abscheidbare Stoffe.

1. In kalter verdünnter Salpetersäure*) kaum lösliche Beschläge: Tellur, Selen, Antimon, Arsenik.

2. In kalter verdünnter Salpetersäure langsam und schwierig lösliche Beschläge: Wismuth, Quecksilber, Thallium.

3. In kalter verdünnter Salpetersäure momentan lösliche Beschläge: Cadmium, Zink, Indium.

B. Keine Beschläge gebende, aber in regulinischer Form abscheidbare Metalle.

1. Bei der Reduction nicht zu Kugeln schmelzbare:

a) Magnetische: Eisen, Nickel, Kobalt;

b) nicht magnetische: Palladium, Platin, Rhodium, Iridium.

2. Bei der Reduction zu Kugeln schmelzende: Kupfer, Zinn, Silber, Gold.

C. Als Verbindungen am leichtesten abscheidbare und erkennbare Stoffe: Wolfram, Titan, Tantal und Niob, Kiesel, Chrom, Vanadin, Mangan, Uran, Schwefel, Phosphor.

Ich lasse nun das specielle Verhalten der in diesen Gruppen aufgeführten Körper folgen:

1. Verhalten der Tellurverbindungen:

a. Flammenfärbung: Im oberen Reductionsraum fahl blau, während der darüber befindliche Oxydationsraum grün erscheint.

b. Verflüchtigung von keinem Geruch begleitet.

c. Reductionsbeschlag schwarz, mit schwarzbraunem Anflug, matt oder spiegelnd; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt carminrothe Lösung gebend.

d. Oxydationsbeschlag weiss, wenig oder gar nicht sichtbar; Zinnchlorür färbt ihn von ausgeschiedenem Tellur schwarz, salpetersaures Silberoxyd nach dem Anblasen mit Ammoniak gelblichweiss.

e. Jodidbeschlag schwarzbraun mit braunem Anflug; durch Anhauchen vorübergehend verschwindend; durch Anblasen mit Ammoniak leicht bleibend verschwindend und beim gelinden Erwärmen nicht, über Salzsäure dagegen wieder zum Vorschein kommend; durch Zinnchlorür geschwärzt.

f. Sulfidbeschlag schwarzbraun bis schwarz; durch Anhauchen nicht verschwindend; durch Anblasen mit Schwefelammonium löslich, beim Erwärmen oder Trockenblasen wieder zum Vorschein kommend.

---

*) 20 Proc. wasserfreie Säure enthaltend.

g. Im Kohlenstäbchen mit Soda Tellurnatrium gebend, das auf einer Silbermünze befeuchtet einen schwarzen Fleck erzeugt und, wenn die Probe viel Tellur enthielt, mit Salzsäure unter Ausscheidung von schwarzem Tellur einen Geruch nach Tellurwasserstoff verbreitet.

2. Verhalten der Selenverbindungen:

a. Flammenfärbung rein kornblumenblau.

b. Verflüchtigt, unter Verbreitung des bekannten fauligen Selengeruchs verbrennend.

c. Reductionsbeschlag ziegelroth bis kirschroth, bald matt, bald spiegelnd, gibt mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt eine schmutzig grüne Lösung.

d. Oxydbeschlag weiss; mit Zinnchlorür betropft ziegelroth von ausgeschiedenem Selen; die rothe Farbe wird durch Natronhydrat dunkler; mit salpetersaurem Silberoxyd gibt der Oxydbeschlag eine weisse, wenig sichtbare Färbung, die durch Anblasen mit Ammoniak verschwindet.

e. Jodidbeschlag braun, enthält etwas reducirtes Selen und kann daher weder durch Behauchen noch durch Anblasen mit Ammoniak völlig zum Verschwinden gebracht werden.

f. Sulfidbeschlag ist gelb bis orangeroth, in Wasser unlöslich, in Schwefelammonium löslich. Da der Sulfidbeschlag aus dem Jodidbeschlag erzeugt wird, so enthält derselbe ebenfalls etwas reducirtes Selen und gibt daher nicht sehr reine Reactionen.

g. Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen gibt Selennatrium, das mit einem Tropfen Wasser auf einer Silbermünze einen schwarzen Fleck erzeugt und mit Salzsäure befeuchtet, wenn die Menge der Probe nicht zu gering war, unter Ausscheidung von rothem Selen einen Geruch nach Selenwasserstoff verbreitet.

3. Verhalten der Antimonverbindungen:

a. Flammenfärbung bei Behandlung im oberen Reductionsraum grünlich fahl, von keinem Geruch begleitet.

b. Reductionsbeschlag schwarz, bald matt, bald spiegelnd.

c. Oxydbeschlag weiss; gibt mit völlig neutralem salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet und dann mit Ammoniak angeblasen einen schwarzen Fleck von antimonsaurem Silberoxydul, der mit Ammoniak betropft nicht verschwindet. Wird der Beschlag zuvor über Bromdampf gestellt, so wird die Reaction in Folge der Oxydation der antimonigen Säure zu Antimonsäure nicht mehr hervorgebracht. Der Beschlag wird durch Zinnchlorür mit und ohne Natronhydrat nicht verändert.

d. Jodidbeschlag orangeroth, beim Anhauchen verschwindend, beim Trockenblasen oder gelinden Erwärmen wiedererscheinend, mit Ammoniak angeblasen verschwindet er bleibend; über Salzsäuredampf erscheint er wieder; im Uebrigen gibt er dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag.

e. Sulfidbeschlag orangeroth; selbst der Anflug ziemlich schwer mit Schwefelammonium zu verblasen; beim Trockenblasen wieder zum Vorschein kommend; in Wasser unlöslich.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda keine Masse, die auf Silber eine Schwärzung erzeugt, aber ein sprödes weisses krystallinisches Metallkorn gebend.

4. Verhalten der Arsenikverbindungen:

a. Flammenfärbung im oberen Reductionsraum fahl blau, dabei den bekannten Arsenikgeruch verbreitend.

b. Reductionsbeschlag schwarz, matt oder glänzend, mit braunem Anflug.

c. Oxydationsbeschlag weiss; mit völlig neutralem salpetersaurem Silberoxyd bestrichen und dann mit Ammoniak angeblasen einen citronengelben Niederschlag gebend, der sich mit Ammoniak verblasen lässt. Neben dem gelben Niederschlag entsteht gewöhnlich ein ziegelrother von arsensaurem Silberoxyd, der allein zum Vorschein kommt, wenn man den Beschlag zuvor mit Bromdampf behandelt hat. Zinnchlorür mit und ohne Natronhydrat verändert ihn nicht.

d. Jodidbeschlag ist eigelb, vorübergehend verhauchbar; mit Ammoniak angeblasen bleibend verschwindend; durch Salzsäuredämpfe unverändert wiedererscheinend.

e. Sulfidbeschlag citronengelb, leicht mit Schwefelammonium verblasbar, beim Trockenblasen oder Erwärmen wiedererscheinend; nicht im Wasser löslich oder verhauchbar.

f. Reduction im Kohlenstäbchen bringt kein Metallkorn hervor.

5. Verhalten der Wismuthverbindungen:

a. Flammenfärbung bläulich, nicht charakteristisch.

b. Reductionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd; Anflug russbraun.

c. Oxydbeschlag schwach gelblich; mit salpetersaurem Silberoxyd weder für sich noch mit Ammoniak verändert; mit Zinnchlorür für sich ebenfalls keine Reaction gebend, aber nach Zusatz von Natronhydrat durch gebildetes Wismuthoxydul schwarz werdend.

d. Jodidbeschlag ist sehr charakteristisch und durch die

Schönheit und Mannigfaltigkeit seiner Farbennüancen bemerkenswerth; er ist braun bis schwarzbraun mit einem Stich ins Lavendelblaue, der Anflug geht durch Fleischroth in Morgenroth über, ist leicht zu verhauchen und kommt beim Trockenblasen wieder zum Vorschein; durch Anblasen mit Ammoniak geht der Beschlag durch Morgenroth in Eigelb über und kommt beim Trockenblasen oder Erwärmen mit kastanienbrauner Farbe wieder zum Vorschein; gegen Zinnchlorür und Natronhydrat verhält er sich wie der Oxydbeschlag.

e. Sulfidbeschlag ist umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, nicht zu verhauchen und nicht in Schwefelammonium löslich.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda werden die Wismuthverbindungen zu einem Metallkorn reducirt, das beim Zerreiben glänzende gelbliche Metallflitterchen gibt, die in Salpetersäure löslich sind. Die Lösung gibt mit Zinnchlorür und Natronhydrat schwarzes Wismuthoxydul.

6. Reactionen der Quecksilberverbindungen:

a. Metallbeschlag ist mäusegrau, unzusammenhängend über die ganze Porzellanschale verbreitet. Will man geringe Spuren Quecksilber reducirt erhalten, so mischt man die trockene Probe mit einem Gemenge von Soda und Salpeter und füllt sie in ein 5 bis 6 Millimeter weites, 10 bis 20 Millimeter langes, dünnwandiges Probirröhrchen, das man an einem Platindraht in der Flamme erhitzt, während die Wölbung der mit Wasser gefüllten Porzellanschale die aufwärts gekehrte Mündung des Röhrchens berührt. Ist die Quecksilbermenge erheblicher, so erhält man das Metall in Gestalt kleiner, unter der Loupe erkennbarer Kugeln, die sich beim Abwischen mit benetztem Fliesspapier zu grösseren Kugeln vereinigen.

b. Oxydbeschlag lässt sich nicht hervorbringen.

c. Den Jodidbeschlag erhält man auf folgende Weise. Der angehauchte Metallbeschlag wird auf die Mündung eines weithalsigen Glases, Fig. VIII, das feuchtes Brom enthält, gestellt. Er wird zuerst schwarz und verschwindet darauf, aber erst nach längerer Zeit, indem er in Quecksilberbromid übergeht. Wird die Schale jetzt über rauchende Jodwasserstoffsäure gestellt, so erscheint der höchst charakteristische carminrothe Quecksilberjodidbeschlag, oft noch von dem gelben Jodürbeschlag begleitet, welche beide nicht verhauchbar sind und mit Ammoniak angeblasen nicht verschwinden.

d. Sulfidbeschlag schwarz, nicht verhauchbar und nicht in Schwefelammonium löslich.

e. Mit Soda im Kohlenstäbchen keine Reaction gebend.

7. Verhalten der Thalliumverbindungen:

Da sich noch einige Millionstel Milligramm Thallium durch den Spectralapparat erkennen lassen, so kommt man wohl selten in den Fall, dieses Metall noch auf anderem Wege nachzuweisen. Ich gebe daher nur der Vollständigkeit wegen die folgenden Reactionen.

a. Flammenfärbung hellgrasgrün.

b. Metallbeschlag schwarz mit kaffeebraunem Anflug.

c. Oxydbeschlag farblos; durch Zinnchlorür für sich und mit Natronhydrat keine Veränderung; durch salpetersaures Silberoxyd mit und ohne Ammoniak ebenfalls keine Reaction.

d. Jodidbeschlag citronengelb, nicht verhauchbar, nicht mit Ammoniak zu verblasen oder zu lösen.

e. Der Sulfidbeschlag, aus dem Oxydbeschlag erzeugt, ist schwarz mit blaugrauem Anflug, nicht löslich in flüssigem Schwefelammonium.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda. — Zum weissen ductilen Metallkorn reducirbar, das an der Luft schnell anläuft und von Salzsäure schwierig angegriffen wird.

Ausser den betrachteten, der Gruppe A, 2 angehörenden Metallen gibt es noch zwei andere, das Zinn und das Molybdän, welche derselben Gruppe zugezählt werden könnten. Die Reduction dieser beiden Substanzen lässt sich aber nicht mit allen Verbindungen hervorbringen und geht wegen der geringen Flüchtigkeit dieser Metalle nur schwierig von Statten, so dass man dieselben besser den Gruppen B, 2, — B, 1, b zuzählt, da sie durch die für diese Gruppen charakteristischen Reactionen am Leichtesten erkannt werden können.

8. Verhalten der Bleiverbindungen:

a. Sie färben die Flamme fahl blau.

b. Reductionsbeschlag schwarz, matt oder spiegelnd.

c. Oxydbeschlag hell ochergelb; Zinnchlorür gibt keine Reaction, auch nicht nach Zusatz von Natronhydrat; salpetersaures Silberoxyd erzeugt weder für sich, noch mit Ammoniak angeblasen oder befeuchtet eine Färbung.

d. Jodidbeschlag eigelb bis citronengelb, durch Anhauchen und Befeuchten nicht löslich; durch Anblasen mit Ammoniak verschwindend und beim Erwärmen wieder zum Vorschein kommend.

e. Sulfidbeschlag durch Braunroth in Schwarz; durch Anblasen und Befeuchten mit Schwefelammonium nicht löslich.

f. Im Kohlenstäbchen mit Soda graues, sehr weiches ductiles Metallkorn gebend; das Korn löst sich ziemlich schwierig, aber

vollständig in nicht zu concentrirter Salpetersäure zu einem weissen, leicht krystallisirenden Salze, das im Wasser löslich ist und durch Schwefelsäure, von der man einige Milligramme mit einer capillaren Pipette zutropft, weiss gefällt wird.

9. Verhalten der Cadmiumverbindungen:

a. Metallbeschlag schwarz, mit starkem braunem Anflug.

b. Oxydbeschlag. — Braunschwarz durch Braun in einen weissen, daher nicht sichtbaren Anflug von Cadmiumsuboxyd übergehend; der letztere wird durch Zinnchlorür weder für sich, noch nach Zusatz von Natronhydrat verändert; dagegen erzeugt salpetersaures Silberoxyd ohne Ammoniak auf demselben eine blauschwarze Färbung von reducirtem Cadmiummetall, die sehr charakteristisch ist und durch Ammoniak nicht verschwindet.

c. Jodidbeschlag weiss, durch Ammoniak keine Färbung annehmend.

d. Sulfidbeschlag citronengelb, in flüssigem Schwefelammonium nicht löslich.

e. Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen. — Das Metall wird auf diese Weise wegen seiner Flüchtigkeit nur schwierig und unvollständig zu silberweissen ductilen Kügelchen reducirt.

10. Verhalten der Zinkverbindungen:

a. Metallbeschlag schwarz, mit braunem Anflug.

b. Oxydbeschlag weiss und daher unsichtbar. Um ihn zu prüfen, wischt man ihn auf ein quadratcentimetergrosses, mit Salpetersäure benetztes Stückchen nicht zu feinen Filtrirpapiers, fasst dasselbe zwischen zwei 3 Millimeter weiten Ringen von feinem Platindraht und verbrennt es. Geschieht die Verbrennung des Papiers in der oberen Oxydationsflamme bei möglichst niedriger Temperatur, so bildet die Asche ein ungefähr 1 Quadratmillimeter grosses weisses festes Blättchen, das ohne zu schmelzen geglüht werden kann, und während des gelinden Erhitzens citronengelb, beim Erkalten aber wieder weiss erscheint; wird dieses Blättchen mit einigen Milligrammen sehr verdünnter Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, so erscheint es nach dem Erkalten sehr schön grün gefärbt. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich dieselbe Reaction auch mit dem Metallbeschlage hervorbringen lässt. Zinnchlorür mit und ohne Natron, so wie salpetersaures Silberoxyd mit und ohne Ammoniak bringen keine Reaction hervor.

c. Jodidbeschlag weiss, weder für sich, noch nach dem Anhauchen mit Ammoniak leicht erkennbar.

d. Sulfidbeschlag ebenfalls weiss, weder für sich, noch mit Schwefelammonium befeuchtet deutlich erkennbar.

e. Reduction im Kohlenstäbchen gelingt wegen der Flüchtigkeit des Zinks nicht.

11. Verhalten der Indiumverbindungen:

Das Indium wird am Leichtesten und Sichersten mit dem Spectralapparat erkannt. Ich gebe daher hier nur der Vollständigkeit wegen die Reactionen desselben.

a. Flammenfärbung intensiv rein indigblau.

b. Metallbeschlag schwarz mit braunem Anflug, bald matt, bald spiegelnd, durch Salpetersäure momentan verschwindend.

c. Oxydbeschlag gelblich weiss, kaum sichtbar; mit Zinnchlorür und Silberlösung keine Reaction gebend.

d. Jodidbeschlag ebenfalls gelblich, fast weiss, mit und ohne Ammoniak, wenn er nur schwach ist, nicht sichtbar.

e. Sulfidbeschlag gleichfalls gelblich, fast weiss, wenig sichtbar, mit Schwefelammonium unverändert.

f. Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen erfolgt schwierig und gibt silberweisse ductile, in Salzsäure langsam lösliche Kügelchen.

In der beigehefteten Tabelle finden sich die Beschläge der bisher betrachteten Elemente übersichtlich zusammengestellt.

12. Verhalten der Eisenverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen gibt keine Metallkörner, oder ductile, metallglänzende Flitterchen; das fein zerriebene Metall bildet am magnetischen Messer eine schwarze nicht metallglänzende Bürste; dieselbe gibt, auf Papier abgestrichen, mit Salpetersäure und etwas Salzsäure betropft, beim Erwärmen über der Flamme einen gelben Fleck, der mit Blutlaugensalz befeuchtet eine tief blaue Färbung von Berlinerblau annimmt. Der ursprüngliche gelbe Fleck mit Natronlösung befeuchtet und dann einige Augenblicke in das Glas mit Bromdampf gehängt, gibt beim nochmaligen Befeuchten mit Natronlauge keinen Superoxydfleck.

b. Boraxperle. — Oxydationsflamme heiss gelb- bis braunroth, kalt gelb bis braungelb; Reductionsflamme bouteillengrün.

13. Verhalten der Nickelverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen — Beim Zerreiben der Kohle weisse glänzende ductile Metallflitterchen gebend, die am magnetischen Messer eine Bürste bilden. Das Metall gibt auf Papier mit Salpetersäure eine grüne Lösung, die nach dem Betropfen mit Natron-

	M u	Sulfidbeschlag und Anflug.	Sulfidbeschlag mit NH_4S.	
Te	S bra	Schwarz bis schwarzbraun.	Vorübergehend verschwindend.	
Se	Ki zieg	Gelb bis orange.	Orange, dann vorübergehend verschwindend.	
Sb	S bra	Orange.	Vorübergehend verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure kaum löslich.
As	S bra	Citronengelb.	Vorübergehend verschwindend.	
Bi	S r	Umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug.	Nicht verschwindend.	
Hg	Gra m	Schwarz.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.
Tl	S bra	Schwarz mit bläulichgrauem Anflug.	Nicht verschwindend.	
Pb	S bra	Durch Braunroth in Schwarz.	Nicht verschwindend.	
Cd	Sc brau	Citronengelb.	Nicht verschwindend.	Stoffe, deren Metallbeschlag in verdünnter Salpetersäure momentan löslich.
Zn	Sc brau	Weiss.	Nicht verschwindend.	
Sn	Sc bra	Weiss.	Nicht verschwindend.	

lauge, Einhängen in Bromdampf und abermaliges Betupfen mit Natronlauge in einen braunschwarzen Fleck von Nickelsuperoxyd übergeht. Die Asche des durch Abspülen von Natronlauge befreiten Papiers kann noch zur Boraxperlenreaction benutzt werden.

b. Boraxperle. — Oxydationsflamme: schmutzig violett graubraun. Obere Reductionsflamme: grau von metallischem Nickel, das sich oft zu silberweissem Nickelschwamm vereinigt, während die Perle farblos wird.

14. Verhalten der Kobaltverbindungen:

a. Reduction im Kohlenstäbchen. — Beim Zerreiben der Kohle, wie Nickel, ductile weisse glänzende Metallflitterchen gebend, die an der Spitze des magnetischen Messers eine Bürste bilden. Das auf Papier abgestrichene Metall gibt mit Salpetersäure betropft eine rothe Lösung, die mit Salzsäure befeuchtet nach dem Trocknen einen grünen Fleck erzeugt, der beim Befeuchten wieder verschwindet. Das Papier mit Natronlösung in Bromdampf gebracht und nochmals mit Natronlösung befeuchtet zeigt einen braunschwarzen Fleck von Kobaltsuperoxyd. Die Reaction ist schon mit einigen Zehntel Milligramm des Metalls sehr deutlich. Das Papier kann ebenfalls nach Abspülen der Natronlösung verascht und zur Färbung der Boraxperle verwandt werden.

b. Boraxperle. — In der Oxydationsflamme tiefblaue Perle, die in der unteren Reductionsflamme nicht verändert wird. Die Perle längere Zeit in der kräftigsten oberen Reductionsflamme für sich oder besser noch mit Chlorplatinammonium behandelt wird unter Abscheidung von Kobalt oder Kobaltplatin völlig, aber erst nach langer Einwirkung entfärbt.

15. Palladiumverbindungen:

a. Am feinen Platindraht mit Soda in der oberen Oxydationsflamme werden die Palladiumverbindungen zu einer grauen, dem Platinschwamm gleichenden Masse reducirt, die im Achatmörser zerrieben silberweisse, glänzende ductile Metallflitterchen gibt. Die auf einen Glasscherben gespülten, getrockneten Flitter lösen sich mit rothbrauner Farbe in Salpetersäure. Setzt man ein Tröpfchen Cyanquecksilberlösung zu der Flüssigkeit, so erhält man durch Aufblasen von Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in zugetropftem Ammoniak löst. Nach dem Eindampfen und Kochen mit Königswasser gibt die zu einem Tröpfchen eingedampfte Flüssigkeit einen schmutzig orangegelben krystallinischen Niederschlag von Chlorpalladiumammonium.

b. Die Lösung des Palladiums wird durch Zinnchlorür je nach dem Zusatz desselben blau, grün und braun gefärbt.

16. Platinverbindungen:

a. Geben in der oberen Oxydationsflamme mit Soda am feinen Platindraht geglüht ebenfalls eine graue schwammige Masse, die sich im Achatmörser zu glänzenden, silberweissen ductilen Metallflittern zerreiben lässt. Diese sind in Salpetersäure für sich und in Salzsäure für sich unlöslich, werden aber durch Königswasser, wenn das Platin rein war, mit hellgelber, wenn es Rhodium, Iridium oder Palladium enthielt, mit bräunlichgelber Farbe aufgelöst. Die Lösung gibt mit Cyanquecksilberlösung versetzt und mit Ammoniak angeblasen keinen weissen flockigen, sondern sogleich einen helleigelben krystallinischen Niederschlag von Chlorplatinammonium.

b. Zinnchlorür färbt Platinlösungen gelbbraun.

17. Iridiumverbindungen werden gleichfalls in der oberen Oxydationsflamme mit Soda geglüht zu Metall reducirt, das im Achatmörser zerrieben ein graues, nicht glänzendes und nicht im Mindesten ductiles Pulver bildet. Dieses ist nicht nur in Salpetersäure oder Salzsäure, sondern auch in Königswasser völlig unlöslich.

18. Rhodiumverbindungen unterscheiden sich von den Iridiumverbindungen nur dadurch, dass das in Königswasser unlösliche Metallpulver mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, theilweise oxydirt wird und eine rosenroth gefärbte Lösung gibt.

19. Osmiumverbindungen geben in der Oxydationsflamme flüchtige Osmiumsäure von chlorartig stechendem, die Augen reizendem Geruche.

20. Goldverbindungen. — Ist Gold nur spurenweise mit erheblichen Massen Gangart gemengt, so lässt es sich nur nach dem alten Verfahren der Goldprobe*) concentriren und auffinden. Sonst erkennt man noch einige Zehntel Milligramm durch Reduction mit Soda im Kohlenstäbchen. Das dabei erhaltene gelbe glänzende ductile Metallkorn lässt sich in der Achatschale zu goldglänzenden Flitterchen zerreiben. Diese lösen sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure, aber ziemlich leicht in Königswasser zu einer hellgelben Lösung. Wird dieselbe in ein Streifchen von Fliesspapier aufgesogen und mit Zinnchlorür betupft, so entsteht Goldpurpur. Der Rest auf dem Glasscherben färbt

*) C. F. Plattner's Probierkunst, bearbeitet von Th. Richter, 1865, p. 541.

sich mit Eisenvitriollösung braun von ausgeschiedenem Golde, während die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte blau erscheint.

21. Verhalten der Silberverbindungen. — Kommt Silber spurenweise in Schlacken oder complicirten Erzgemengen vor, so lässt es sich ebenfalls nur nach dem alten bisher üblichen Verfahren des Abtreibens nachweisen*). Sind die Silberverbindungen nicht mit einer allzugrossen Menge fremder Stoffe gemischt, so kann man selbst verschwindend kleine Mengen derselben durch Behandlung mit Soda im Kohlenstäbchen noch leicht entdecken. Das reducirte weisse ductile Silberkörnchen löst sich leicht bei mässigem Erwärmen in Salpetersäure und gibt mit Chlorwasserstoff Chlorsilber, das durch sein Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak erkannt wird. Es lässt sich durch diese Reaction noch weniger als $^{1}/_{10}$ Milligramm Silber leicht und mit Sicherheit nachweisen.

22. Kupferverbindungen:

a. Im Kohlenstäbchen mit Soda geben die Kupferverbindungen ein ductiles glänzendes Metallkorn, das an seiner kupferrothen Farbe leicht erkannt werden kann. Durch Zerreiben und Abschlämmen erhält man Metallflitter, die sich in ein Glasschälchen überspülen und in Salpetersäure leicht lösen lassen. Die blaue Lösung gibt auf dem Papierstreifen mit Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag. Statt in einem Glasscherben kann man auch die Lösung des Metalls und seine Prüfung unmittelbar auf einem mit Salpetersäure betropften Streifen Filtrirpapier vornehmen.

b. Mit Borax am Platindraht. — Blaue Perle, die in der unteren Reductionsflamme nicht für sich, aber leicht nach Zusatz von sehr wenig Zinnoxyd in eine von Kupferoxydul rothbraun gefärbte Perle verwandelt werden kann. Wiederholt man abwechselnd in der unteren Oxydations- und Reductionsflamme die Reduction und Oxydation, so gelingt es leicht, ein durchsichtiges, von Kupferoxydul rubinroth gefärbtes Glas hervorzubringen, besonders wenn man die reducirte Perle sehr langsam sich oxydiren lässt.

23. Verhalten der Zinnverbindungen:

a. Im Kohlenstäbchen werden die Zinnverbindungen leicht zum weissen glänzenden ductilen Metallkorn reducirt. Die durch Zerreiben erhaltenen, auf ein Glasscherbchen übertragenen Metallflitterchen lösen sich schwierig in einem Tropfen Salzsäure zu einer Lösung, die

*) a. a. O. p. 512.



in Fliesspapier aufgesogen durch selenige Säure roth und durch tellurige Säure, die in Salzsäure gelöst ist, schwarz gefällt wird. Versetzt man die Lösung mit einer Spur gelösten salpetersauren Wismuthoxyds, so bringt ein Ueberschuss von Natronhydrat einen schwarzen Niederschlag von Wismuthoxydul hervor. Mit Salpetersäure behandelt gibt das Metall weisses unlösliches Zinnoxyd.

b. In einer Boraxperle, die mit Kupferoxyd schwach bläulich gefärbt ist, lassen sich die kleinsten Spuren einer Zinnverbindung mit grosser Sicherheit dadurch erkennen, dass sich die Perle im unteren Reductionsraum, wie beim Kupfer angegeben, rothbraun und rubinroth färbt.

24. Verhalten der Molybdänverbindungen:

a. Im Kohlenstäbchen mit Soda lässt sich das Molybdän zu einem grauen Pulver reduciren, aber so schwierig, dass seine Nachweisung auf diesem Wege unzweckmässig ist. Eben so geben einige Molybdänverbindungen in der oberen Reductionsflamme einen äusserst schwierig und unvollkommen herzustellenden Metallbeschlag auf Porzellan und färben dabei die Flamme grünlich. Man erkennt das Molybdän in seinen Verbindungen am Besten auf folgende Weise:

b. Die mit der Stahlklinge Fig. IV *a* auf dem Porzellanteller Fig. III feinzerriebene Probe wird auf der Hand mit Soda gemengt, die man durch Abschmelzen von einem Sodakrystall in der zur Mischung geeignetsten breiigen Beschaffenheit erhält. Hat man das hergestellte Gemisch in einer zwei bis drei Millimeter weiten Spirale von haarfeinem Platindraht einige Augenblicke in der Lampenflamme geschmolzen erhalten, so klopft man den noch weissglühenden flüssigen Inhalt der Spirale auf den Lampenteller ab, digerirt ihn mit 2 bis 3 Tropfen Wasser unter Erwärmen und saugt die über dem Bodensatz stehende klare Flüssigkeit in 3 bis 4 einige Millimeter breite Streifchen nicht zu feinen Filtrirpapiers auf.

α. Einer der Streifen mit Salzsäure befeuchtet ändert seine Farbe nicht, bringt man aber auf das befeuchtete Papier einen Tropfen Blutlaugensalz, so färbt er sich rothbraun.

β. Wird einer der Streifen allmählich mit einigen Milligramm Zinnchlorür betropft, so färbt er sich entweder schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen blau; wird er gelb oder gelbbraun, so muss noch etwas von der Lösung der Sodaprobe mit einer Capillarpipette hinzugefügt werden, um die blaue Färbung zum Vorschein zu bringen.

γ. Ein Tropfen Schwefelammonium auf den dritten Streifen ge-

bracht erzeugt eine braune Färbung und nach Zusatz von Salzsäure einen braunen Niederschlag, wobei sich das Papier im Umkreise des Niederschlages oft blau färbt.

δ. Der gelbe Phosphorsäureniederschlag, den die salpetersaure, Ammoniaksalze enthaltende Lösung der Molybdänsäure gibt, lässt sich in ähnlicher Weise hervorbringen.

c. Die wenig charakteristische Boraxperle ist im Oxydationsfeuer farblos, bei grösserem Molybdängehalt bläulich emailartig; im Reductionsfeuer dunkel von ausgeschiedenem Molybdänoxyd.

25. Verbindungen des Wolframs. — Die Reduction des Wolframs gelingt im Kohlenstäbchen mit Soda ebenfalls, eignet sich aber auch nicht zur Abscheidung oder Erkennung des Metalles. Man behandelt daher die Wolframverbindungen auf die eben beim Molybdän angegebene Weise, indem man die aus der Sodaschmelze erhaltene Flüssigkeit in Streifen von Fliesspapier aufsaugt.

α. Ein Streifen wird mit Salzsäure befeuchtet; er bleibt dabei weiss, färbt sich aber beim Erhitzen gelb; mit Blutlaugensalz befeuchtet entsteht keine Färbung.

β. Ein anderer Streifen mit Zinnchlorür betropft färbt sich schon in der Kälte oder beim Erwärmen blau.

γ. Ein Tropfen Schwefelammonium bringt auf dem Streifen weder für sich, noch nach Zusatz von Salzsäure eine Fällung hervor; das Papier färbt sich aber dadurch besonders beim Erwärmen blau oder grünlich.

26. Titanverbindungen geben mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme eine farblose Perle, die im Reductionsfeuer eine schwache Amethystfärbung annimmt. Nach Zusatz von etwas Eisenvitriol nimmt die Perle in der unteren Reductionsflamme die eigenthümliche rothe Farbe des venösen Blutes an, in der Oxydationsflamme lässt sich die hellbraune Eisenoxydfärbung beliebig oft wieder herstellen. Von Soda werden die Titanverbindungen unter Aufbrausen zu einer während des Glühens durchsichtigen, nach dem Erkalten undurchsichtigen Schmelze gelöst, die noch heiss mit Zinnchlorür betropft und in der unteren Reductionsflamme behandelt eine graue Masse bildet, welche sich in Salzsäure mit schwacher Amethystfärbung beim Erwärmen auf dem Lampenteller löst.

27. 28. Tantal- und Niobverbindungen zeigen dieselben Reactionen wie Titan.

29. Kieselerdeverbindungen:

a. Mit Soda in der Oxydationsflamme behandelt lösen sich die

Silicate mehr oder weniger unter Aufbrausen auf. Die heiss mit Zinnchlorür betropfte und zwischendurch geglühte Schmelze gibt beim Eindampfen auf dem Lampenteller keine Spur einer blauen Färbung, wodurch sich die Kieselerde von Titan-, Tantal- und Niobsäure unterscheidet. Eben so wenig gibt sie die von jenen Säuren hervorgebrachte blutrothe Färbung in einer Eisenoxydperle. Die Schmelze scheidet mit Wasser und Essigsäure vorsichtig versetzt und auf dem Lampenteller verdampft gelatinöses Kieselerdehydrat ab. Feine Splitterchen von Silicaten geben beim Schmelzen in der Phosphorsalzperle ein gelatinöses, in der geschmolzenen oder erkalteten Perle schwimmendes Kieselsäureskelett.

30. Verhalten der Chromverbindungen:

a. In der Platinspirale mit Soda unter wiederholtem Zusatz von Salpeter aufgeschlossen geben die Chromverbindungen eine hellgelbe Schmelze, die auf dem Lampenteller abgestossen und zerdrückt mit Wasser eine hellgelbe Lösung gibt. Wird diese Lösung vom Bodensatz durch vorsichtiges Abfliessenlassen getrennt und mit Essigsäure angesäuert, so färbt sie sich gelbroth und gibt in Papierstreifen angesogen mit Bleilösung einen gelben, mit Quecksilberoxydlösung einen rothen und mit Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag. Durch Schwefelammonium, sowie durch Eindampfen mit Königswasser auf dem Lampenteller färbt sich die Lösung grün; ebenso mit Zinnchlorür.

b. Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme smaragdgrün gefärbt und verändert diese Färbung in der Reductionsflamme nicht.

31. Vanadinverbindungen:

a. Bei Behandlung von Vanadinverbindungen mit Soda und Salpeter in der Platinspirale entsteht eine hellgelbe Schmelze, deren mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt wird. Die Schmelze gibt mit Königswasser eingedampft keine grüne, sondern eine gelbe oder gelbbraune Lösung, die erst auf Zusatz von Zinnchlorür blau wird. Enthält die Schmelze viel Vanadinsäure, so gibt ihre Lösung mit viel concentrirter kalter Salzsäure versetzt eine gelbbraune Färbung oder Fällung.

b. In der Boraxperle erzeugen die Vanadinverbindungen im Oxydationsfeuer eine grünlich-gelbe, im Reductionsfeuer eine grüne Färbung.

32. Manganverbindungen:

a. Sie geben in der Oxydationsflamme eine amethystfarbige und in der Reductionsflamme eine farblose Boraxperle.

b. Mit Soda am Platindraht entsteht, besonders leicht nach Zu-

satz von etwas Salpeter, eine nach dem Erkalten grün gefärbte Perle, aus der Wasser eine grüne Lösung auszieht, die nach Zusatz von Essigsäure roth wird und sich dann, oft unter Ausscheidung brauner Flocken, entfärbt.

33. Uranverbindungen:

a. Sie geben in der Oxydationsflamme eine gelbe Perle, die im Reductionsfeuer, besonders leicht nach dem Befeuchten mit Zinnchlorür, grün wird. Die Färbungen haben grosse Aehnlichkeit mit denen der Eisenverbindungen, lassen sich aber, wenn kein anderes färbendes Oxyd vorhanden ist, leicht dadurch unterscheiden, dass die Uranperle während des Glühens ein blaugrünes Licht ausgibt, ähnlich demjenigen, welches die Uranverbindungen beim Fluoresciren zeigen. Boraxperlen von Bleioxyd, Zinnsäure und einigen anderen Substanzen zeigen beim Glühen eine ähnliche Lichterscheinung, sind aber nach dem Erkalten nicht wie die Uranperle gefärbt.

b. Mit zweifach-schwefelsaurem Kali bis nahe zur Glühhitze in der feinen Platinspirale behandelt, werden die unlöslichen Uranverbindungen aufgeschlossen. Man zerreibt die Schmelze mit einigen Körnchen krystallisirtem kohlensaurem Natron und saugt die Flüssigkeit der zerriebenen etwas befeuchteten Masse in Fliesspapier auf. Auf dem mit Essigsäure befeuchteten Papier entsteht durch Blutlaugensalz ein brauner Fleck.

34. Phosphor enthaltende Verbindungen:

a. Sie lassen sich, selbst wenn sie mit grossen Mengen anderer Körper gemischt sind, leicht auf folgende Weise erkennen: Man bringt die geglühte, auf dem Porzellanteller fein zerdrückte Probe in ein strohhalmsdick ausgezogenes, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, und fügt ein zwei Linien langes Stückchen Magnesiumdraht hinzu, das von der Probe bedeckt sein muss. Wird das Röhrchen erhitzt, so entsteht unter lebhafter Feuererscheinung Phosphormagnesium. Der schwarze Inhalt des auf dem Porzellanteller zerdrückten Röhrchens gibt beim Anhauchen oder Benetzen mit Wasser den höchst charakteristischen Geruch des Phosphorwasserstoffs. In Ermangelung von Magnesiumdraht kann man eben so gut auch ein Stückchen Natrium anwenden.

b. Hat man sich überzeugt, dass die Probe in der oberen Oxydationsflamme keine Beschläge auf Porcellan gibt, so kann man die phosphorsauren Salze auch daran erkennen, dass sie am Platindraht mit Borsäure und einem Stückchen haarfeinem Eisendraht in der heissesten unteren Reductionsflamme ein blankes geschmolzenes Kügelchen

von Phosphoreisen geben, das mittelst des magnetischen Messers aus der unter Papier zerdrückten Borsäureperle ausgezogen werden kann.

35. Schwefelverbindungen:

a. Sie geben im Kohlenstäbchen mit Soda in der unteren Reductionsflamme eine Schmelze, die auf Silberblech befeuchtet dieses schwarz färbt. Da Selen und Tellur dieselben Reactionen hervorbringen, so muss man sich zuvor von der Abwesenheit dieser Stoffe dadurch überzeugen, dass auf Porzellan kein Tellur- oder Selenfleck erhalten werden kann.

b. Wo es sich um Schwefelmetalle und nicht um schwefelsaure Salze handelt, genügt eine einfache Erhitzung der Probe in der Flamme, um die Gegenwart von Schwefel an dem Geruche zu erkennen.

Es würde zu weit führen, die speciellen Wege in's Einzelne zu verfolgen, welche sich bei der Prüfung mehr oder weniger complicirter Gemenge aus den aufgeführten Versuchen ergeben. Es mag daher genügen, die Vorzüge der im Vorstehenden beschriebenen Methoden nur an einigen wenigen Beispielen zu zeigen.

1. Gemenge von Schwefelarsenik, Schwefelantimon und Schwefelzinn.

Wenn diese drei, nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse mit Schwefelalkalien ausgezogenen und durch Säuren wieder gefällten Schwefelverbindungen nur Spuren von Antimon und Zinn enthalten, ist die Nachweisung der beiden letzteren Metalle nach dem bisherigen Verfahren bekanntlich höchst umständlich und unsicher. Auf folgende Art lassen sich dieselben, selbst wenn die Menge des Zinns nur einige Tausendtel und die des Antimons nur einige Hunderttel des Gemenges beträgt, noch leicht und sicher nachweisen:

Man brennt etwa 3 Decigramm der Schwefelverbindungen auf einem Glasscherben ab *), welcher klein genug ist, um von der Lampenflamme allseitig umspült werden zu können, und schabt die wenigen Milligramme Rückstand mit dem Messer zusammen. Die benetzte Masse wird an das Ende eines Asbeststäbchens gestrichen und mit derselben ein starker Metallbeschlag am Probirrohr erzeugt. Um in diesem den gleichzeitigen Absatz von etwas Kohle, der bei den folgenden

*) Bruchstücke einer dünnwandigen Digerirflasche sind auch hier am Besten zu benutzen.

Operationen hinderlich sein würde, zu vermeiden, macht man die obere Reductionsflamme so schwach, dass sie als leuchtende Spitze kaum noch erkennbar ist. Hat man den Beschlag in einigen Tropfen Salpetersäure in der Randvertiefung des Lampentellers Fig. III aufgelöst, so verdampft man die Lösung unter ihrem Kochpunkt durch Erwärmen und Daraufblasen, wobei man dieselbe auf einen möglichst kleinen Raum zusammendrängt. Wird ein Tropfen völlig neutraler Silberlösung auf den Rückstand der Lösung in dem Augenblick, wo dieselbe eben trocken erscheint, getropft, so entsteht durch Anblasen und Befeuchten mit Ammoniak der charakteristische schwarze Fleck von antimonsaurem Silberoxydul, wobei gewöhnlich auch die Reaction des Arseniks mit zum Vorschein kommt.

Um das Zinn nachzuweisen werden einige kaum sichtbare Stäubchen der abgerösteten Schwefelverbindungen mit einer durch Kupferoxyd kaum bemerkbar gefärbten Boraxperle in der oberen Oxydationsflamme zusammengeschmolzen. Bringt man die Perle in den unteren Reductionsraum der Flamme, so färbt sich dieselbe von gebildetem Kupferoxydul rubinroth; wird dieselbe von zu reichlich ausgeschiedenem Oxydul hellbraun oder schwarzbraun und undurchsichtig, so braucht man sie nur einige Zeit in der oberen Oxydationsflamme hin- und herzuführen und von Zeit zu Zeit gegen das Licht zu halten, um das rubinrothe durchsichtige Glas zu erhalten, welches beliebig oft auf die angegebene Weise in der Oxydationsflamme zerstört und in der Reductionsflamme wieder hervorgebracht werden kann. Diese Reaction auf Zinn lässt sich nur in der unteren Reductionsflamme der nicht leuchtenden Gaslampe, nicht aber mit dem Löthrohr hervorbringen, da mittelst des letzteren das Kupferoxyd auch ohne Zinn zu Oxydul reducirt werden kann.

2. Blättererz, enthaltend Tellur, Selen, Antimon, Blei, Gold und Schwefel.

Nachdem der Schwefel durch den Geruch beim Erhitzen erkannt ist, erzeugt man zunächst einen Metallbeschlag am Probirglase, bringt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure in ein anderes, nur wenig weiteres, etwas kürzeres Probirglas, und senkt jenes in dieses so ein, dass der Metallbeschlag von der Schwefelsäure umgeben ist. Bei langsam gesteigerter Erwärmung gibt sich das Tellur sogleich durch eine intensiv carminrothe Färbung der Schwefelsäure zu erkennen. Steigert man die Temperatur bis zum Kochen der Schwefelsäure, so wird das aufgelöste Tellur zuerst oxydirt; die rothe Farbe der Säure macht der schmutziggrünen des gelösten Selens Platz; die erkaltete

Lösung wird nun beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr schwarz von Tellur, sondern schwach gelblich-roth von ausgeschiedenem Selen, welches, wenn es nur spurenweise vorhanden war, am deutlichsten erkannt wird, wenn man von oben in die Mündung des über ein weisses Papierblatt gehaltenen Probirglases blickt. Da die käufliche Schwefelsäure oft Spuren von Selen enthält, so ist es zweckmässig, sich zuvor durch einen blinden Versuch von der Abwesenheit desselben in der anzuwendenden Säure zu überzeugen. Das Antimon des Blättererzes lässt sich ganz auf dieselbe Weise erkennen, wie es im vorhergehenden Beispiele angegeben ist. Um das Blei und Gold nachzuweisen, reducirt man eine Probe im Kohlenstäbchen, spült das goldhaltige Blei auf einen flachen Glasscherben und behandelt die getrockneten Metallflitterchen so lange, als noch etwas gelöst wird, mit mässig concentrirter Salpetersäure. Man dampft die Säure ab und löst den Rückstand in einigen Milligrammen Wasser. Die Lösung mittelst einer Capillarpipette auf ein anderes Schälchen gebracht, gibt mit einigen Milligrammen Schwefelsäure versetzt den charakteristischen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Das Gold, welches sich beim Auflösen des Bleies als ein braunes Pulver abscheidet, wird dadurch völlig ausgewaschen, dass man wiederholt Wasser darauf giesst und mit einer Pipette wieder absaugt. Von den getrockneten Goldstäubchen wird ein Theil im Kohlenstäbchen mit Soda geschmolzen und beim Zerreiben im Achatschälchen als goldglänzende Flitter erhalten. Der Rest wird mit Salzsäure geprüft, worin er unlöslich ist, durch Zusatz von Salpetersäure gelöst und nach dem Abdampfen mit Zinnchlorür auf Gold geprüft. Ein Centigramm der Probe, welches nur einige Zehntel Milligramm Gold enthält, reicht in geübter Hand für alle diese Reactionen aus.

Neues Reagens für die Alkalimetalle. Debray *) macht darauf aufmerksam, dass eine Auflösung von Phosphormolybdänsäure aus sauren Lösungen Kali, Caesiumoxyd, Rubidiumoxyd und Thalliumoxydul, nicht aber Natron und Lithion und ebensowenig die Lösungen anderer Metalloxyde fälle. $^1/_{500}$ Kali lässt sich mit Hülfe dieses Reagens in einigen Kubikcentimetern Lösung leicht erkennen. — Zur Bereitung der Phosphormolybdänsäure empfiehlt der Verf. das gelbe phosphormolybdänsaure Ammon mit Königswasser zu kochen bis das Ammoniak zersetzt ist. Durch Abdampfen lässt sich aus der Lösung das Hydrat

---

*) Bullet. mens. de la Soc. chim. de Paris 1866 Juin, p. 404.

der Säure krystallisirt erhalten. Die Lösung fällt selbstverständlich, ebenso wie die des zu gleichem Zwecke schon früher angewandten phosphormolybdänsauren Natrons, auch das Ammoniak und die Alkaloïde aus ihren Lösungen.

Neues Reagens auf Kali. Unter dieser Ueberschrift empfiehlt ein Herr „Plun-Rett" anstatt der Weinsteinsäure das saure weinsteinsaure Natron *). Da die Notiz in viele andere Zeitschriften übergegangen ist, so theile ich zur Steuer der Wahrheit mit, dass das saure weinsteinsaure Natron zum genannten Zwecke zuerst von W. Plunkett **) empfohlen worden ist und spreche die mir sehr wahrscheinliche Vermuthung aus, dass der Name „Plun-Rett" durch einen blossen Schreibfehler aus Plunkett entstanden ist. Weshalb die ganz bekannte und in die Anleitungen zur qualitativen Analyse längst übergegangene Sache ***) neuerdings die Runde durch viele Journale macht, vermag ich nicht zu erklären.

Trennung der Zirkonerde von Titansäure, Thorerde, den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyde. Nachdem R. Hermann in einer ausführlichen Abhandlung †) gezeigt hat, dass es ihm eben so wenig als früher Berlin ††) gelungen sei die Zirkonerde durch fractionirte Fällung ihrer salzsauren Lösung mittelst Oxalsäure, beziehungsweise oxalsauren Ammons, in verschiedene Erden zu zerlegen und nachdem er sich in Folge dessen dahin ausgesprochen hat, dass Svanberg's Norerde nicht existire, gibt er in einer weiteren Abhandlung †††) neue Methoden an zur Scheidung der Zirkonerde von den in der Ueberschrift angeführten Körpern.

1. Trennung der Zirkonerde von der Titansäure. Dieselbe gründet sich auf das verschiedene Verhalten einer Auflösung von oxalsaurer Ammon-Zirkonerde und von oxalsaurer Ammon-Titansäure zu kohlensaurem Ammon. Fügt man zu einer Lösung von 10 Th. krystallisirtem basischem Chlorzirkonium ($ZrO, ZrCl + 9 HO$) in 1000 Th.

*) Aus dem Moniteur scientif. im Journ. de Pharm. et de Chim. [4] T. 3. 293.

**) Chem. Gaz. 1858. 217; Journ. de pharm. [3] 34. 371.

***) Fresenius, Anl. z. qual. An. 10. Aufl. S. 84, — 12. Aufl. S. 97.

†) Journ. f. prakt. Chem. 97. 321.

††) Ebendaselbst 58. 145.

†††) Ebendaselbst 97. 337.

Wasser eine Auflösung von 20 Th. oxalsaurem Ammon, so entsteht zwar anfänglich eine Trübung, welche aber, wenn die ganze Menge des Oxalates zugesetzt worden, wieder vollständig verschwindet. Giesst man diese Lösung in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon, so scheidet sich auch bei längerem Stehen kein Niederschlag ab. — Eine gleich starke Lösung von Titansäure in Salzsäure verhält sich bei Zusatz oxalsauren Ammons genau wie die Zirkonerdelösung, giesst man aber die durch überschüssiges Oxalat wieder klar gewordene Flüssigkeit in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon, so scheidet sich der grösste Theil der Titansäure als Hydrat ab. Bei einem Versuche schieden sich auf diese Weise von 10 Th. Titansäure 9,33 Theile ab, der Rest fiel beim Kochen der Flüssigkeit nieder.

Eigenthümlich verhält sich ein Gemenge der beiden Substanzen. Als eine salzsaure Lösung von 6 Th. Titansäure und 5,39 Th. Zirkonerde in 2000 Th. Wasser mit 40 Th. krystallisirtem oxalsaurem Ammon versetzt und die wieder klar gewordene Lösung in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon gegossen wurde, schieden sich 5,03 Th. Titansäure als Hydrat aus, während der Rest von 0,97 Theilen von der Zirkonerde zurückgehalten wurde, um damit $^1/_6$ titansaure Zirkonerde ($6\,ZrO, TiO_2$) zu bilden. Nach dem Eindampfen und Glühen erhielt man 6,36 Th. $^1/_6$ titansaure Zirkonerde, welche nach obiger Formel bestehen aus 5,21 Th. Zirkonerde und 1,15 Th. Titansäure. Rechnet man diese 1,15 Th. zu den erst erhaltenen 5,03 Th. Titansäure, so ergeben sich 6,18 Th. anstatt der angewandten 6 Theile.

Man kann also nach dem Verfasser Titansäure und Zirkonerde durch Fällen ihrer Lösung in oxalsaurem Ammon mittelst kohlensauren Ammons scheiden, hat aber dabei zu berücksichtigen, dass jenes Gemenge dabei in Titansäure und $^1/_6$ titansaure Zirkonerde zerfällt. Aus letzterer Verbindung kann man die Zirkonerde leicht in reinem Zustande darstellen, indem man ihre Lösung in Salzsäure der Krystallisation unterwirft, wobei reine basisch salzsaure Zirkonerde krystallisirt, während die Titansäure vollständig in der sauren Mutterlauge gelöst bleibt.

Weitere Versuche, aus denen hervorginge, dass bei obiger Trennung durch kohlensaures Ammon auch bei veränderten Verhältnissen der beiden Körper und abweichender Verdünnung doch immer genau $^1/_6$ titansaure Zirkonerde in Lösung bleibt, hat der Verfasser nicht mitgetheilt.

2. Trennung der Zirkonerde von der Thorerde. Diese beiden Basen trennt der Verf. durch Versetzen ihrer salzsauren Lösung mit überschüssigem oxalsaurem Ammon. Dabei wird die Thorerde bleibend als oxalsaure Thorerde gefällt, während die Zirkonerde

wieder in Lösung übergeht und nach dem Abfiltriren der oxalsauren Thorerde durch Ammoniak gefällt werden kann. — Als der Verf. eine 5 Th. Thorerde und 5,39 Th. Zirkonerde enthaltende salzsaure Lösung mit 2000 Th. Wasser verdünnte und 40 Th. krystallisirtes oxalsaures Ammon zufügte, erhielt er durch Glühen des ersten Niederschlages 5,07 Thorerde und durch Glühen des aus dem Filtrat durch Ammoniak gefällten 5,32 Zirkonerde.

3. Trennung der Zirkonerde von den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyde. Die Scheidung dieser Basen bewerkstelligt der Verf. durch Kochen ihrer Lösung mit unterschwefligsaurem Natron bei Anwesenheit von so viel Wasser, dass auf 1 Theil der Oxyde etwa 100 Theile Wasser kommen. Diese Verdünnung ist erforderlich, um der Ausscheidung der unterschwefligsauren Cerbasen vorzubeugen. Zu der in angegebener Weise verdünnten Lösung setzt man auf 1 Th. der Oxyde 4 Th. kryst. unterschwefligsaures Natron und bringt zum Kochen. Dabei scheidet sich die in Wasser ganz unlösliche und leicht auswaschbare unterschwefligsaure Zirkonerde ab. Nach dem Glühen des Niederschlages bleibt Zirkonerde zurück. Man schmelze dieselbe mit saurem schwefelsaurem Ammon, löse in Wasser und fälle die Zirkonerde durch Ammoniak. Enthielten die Oxyde auch Titansäure und Thorerde, so werden diese zusammen mit der Zirkonerde durch das unterschwefligsaure Natron gefällt und sind dann durch das nachstehende Verfahren von der Zirkonerde zu trennen.

Die Cerbasen, die Yttererde und Eisenoxydul finden sich in der von der unterschwefligsauren Zirkonerde etc. abfiltrirten Flüssigkeit. Man fälle sie — nach Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd — durch Ammon und trenne sie nach den bereits hinreichend bekannten Methoden.

4. Trennung von Zirkonerde, Titansäure, Thorerde, Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd. Aus dem in 3 Gesagten ergibt sich, dass beim Kochen einer genügend verdünnten Lösung der in der Ueberschrift genannten Substanzen mit unterschwefligsaurem Natron mit der Zirkonerde Titansäure und Thorerde gefällt werden. Es bedarf diese Angabe aber des Zusatzes, dass die Thorerde durch unterschwefligsaures Natron nicht vollständig gefällt wird. Es bleibt in 1200 Th. Flüssigkeit ungefähr 1 Th. Thorerde gelöst. Diese gelöst gebliebene Thorerde muss daher jedesmal durch eine eigene Analyse mit abgewogenen Mengen der gefundenen Bestandtheile controlirt und dann der durch das unterschwefligsaure Natron abgeschiedenen Menge hinzugerechnet werden.

Der durch unterschwefligsaures Natron gefällte, alle Zirkonerde, alle Titansäure und den grössten Theil der Thorerde enthaltende Niederschlag wird noch nass vom Filter genommen und in Salzsäure gelöst. Die Lösung filtrirt man von ausgeschiedenem Schwefel ab, verdampft sie im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, löst den Rückstand in Wasser, fügt auf 1 Th. der Oxyde 4 Th. krystallisirtes oxalsaures Ammon hinzu, filtrirt die oxalsaure Thorerde ab und behandelt das Filtrat zur Trennung, beziehungsweise zur Bestimmung der Zirkonerde und Titansäure nach 1.

Tantalsäure, Niobsäure, (Ilmensäure) und Titansäure. Ueber die in den Columbiten und Tantaliten enthaltenen Metallsäuren ist eine ganze Reihe neuer höchst wichtiger Arbeiten erschienen, so die umfassenden Untersuchungen Marignac's*), so die Arbeiten Blomstrand's**) die Forschungen von H. Deville und L. Troost***) und die Abhandlung R. Hermann's†). Durch diese Arbeiten sind viele früheren Irrthümer berichtigt und manche bisher streitigen Punkte in's Klare gebracht worden. Als abgeschlossen aber scheint der Gegenstand noch nicht betrachtet werden zu können, da in vielen und wichtigen Dingen die Ansichten Hermann's denen Marignac's und Blomstrand's schroff und unvermittelt entgegenstehen. — Ehe ich zu dem besonderen Gegenstande meiner Berichterstattung — der Trennung der in der Ueberschrift genannten Säuren — übergehe, schicke ich die wichtigsten Resultate der neuen Forschungen in kürzester Fassung voraus, auf dass dem Folgenden der Boden bereitet, auch klar gestellt wird, in wieweit die Ansichten der verschiedenen Forscher übereinstimmen und in welchen Punkten sie differiren.

1. Es gibt nur eine Säure des Niobs. Marignac nennt sie Niobsäure, gibt ihr die Formel $Nb_2\Theta_5$ oder (O = 8) NbO_5 und dem Niob das Aeq. 94 (H = 1). Die Niobsäure enthält in 100 Thln. 70,15 Niob und 29,85 Sauerstoff. — Es ist diess nach ihm dieselbe Säure, welche H. Rose Unterniobsäure und Hermann niobige Säure nannte, — Letzterer gibt dagegen seiner „niobigen Säure" die Formel Nb_2O_3

*) Bibliothèque universelle et Revue Suisse, T. XXIII, livraisons de Juillet et Août 1865, de Janvier et de Juin 1866.

**) Oefversigt af Akad. Förh. 1864. 21. 541; Journ. f. prakt. Chem. 97. 37 und „om tantalmetallerna, Lund 1866", Journ. f. prakt. Chem. 99. 40.

***) Compt. rend. séance du 12. Juin 1865.

†) Journ. f. prakt. Chem. 99. 21.

und dem Niob das Aeq. 52,8*) und theilt einen neuen Versuch mit, der ihm 80,72 Proc. Niob und 19,28 Proc. Sauerstoff lieferte, während die Berechnung nach seinen Voraussetzungen 81,48 und 18,52 ergibt. — Die von H. Rose als Niobsäure (früher als Pelopsäure) bezeichnete Säure ist — darüber sind die sämmtlichen Forscher einig — ein Gemenge von Tantalsäure und Niobsäure (niobiger Säure) in wechselnden Mengen.

2. Die Niobsäure kommt in den Niobmineralien nie allein vor, sondern immer zusammen mit Tantalsäure. Auch in Betreff dieser Angabe herrscht eine Differenz der Ansichten nicht, ebensowenig darüber, dass aus der Unkenntniss dieser Thatsache viele der früheren Irrthümer und auch die Ansicht von Kobells hervorging, es existire eine von der Niobsäure (der Unterniobsäure H. Rose's) verschiedene Diansäure (vergl. unten 8). Nach Marignac enthalten die genannten Mineralien in der Regel auch etwas Titansäure und oft ein wenig Zinnsäure, aber die letzteren beiden sind nach seiner Meinung nicht als zu der Verbindung gehörig, sondern als ihr beigemengt zu betrachten.

3. Das specifische Gewicht der durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Ammon, Waschen und Rothglühen dargestellten Niobsäure schwankt nach Marignac zwischen 4,37 und 4,46, — der durch fortgesetztes Rösten des durch Fluorammonium-Nioboxyfluorids dargestellten zwischen 4,51 und 4,53.

4. Das specifische Gewicht der Columbite und Tantalite ist um so grösser, je bedeutender ihr Gehalt an Tantalsäure. Es ergibt sich diess deutlich aus der folgenden von Marignac gegebenen Zusammenstellung:

		Spec. Gew.	Tantalsäure.
1.	Columbit von Grönland	5,36	3,3 Proc.
2.	» » Acworth (New-Hampshire)	5,65	15,8 »
3.	» » la Vilate, près Limoges	5,70	13,8 »
4.	» » Bodenmais (Dianit)	5,74	13,4 »
5.	» » Haddam (Connecticut)	5,85	10,0 » ?
6.	» » Bodenmais	5,92	27,1 »
7.	» » Haddam	6,05	30,4 »
8.	» » Bodenmais	6,06	35,4 »
9.	» » Haddam	6,13	31,5 »
10.	Tantalit	7,03	65,6 »

*) Vergl. diese Zeitschrift IV. 270.

Den Umstand, dass die Zunahme des spec. Gewichts mit dem Gehalt an Tantalsäure nicht in gleichem Verhältniss wächst, erklärt Marignac einerseits aus der nur annähernden Bestimmung der Tantalsäure, andererseits aus der Anwesenheit von Zinnsäure, welche namentlich in den Columbiten von Haddam in grösserer Menge enthalten ist.

5. Die weisse Chlorverbindung des Niobs ist nach Marignac und nach Blomstrand ein Oxychlorid von der Formel $NbOCl_3$ oder NbO_2Cl_3. Es geht diess nach Marignac's Angaben sowohl aus der Analyse als aus der Bestimmung der Dampfdichte hervor, welche Deville und Troost veröffentlicht haben. — Blomstrand führt ausdrücklich an, dass die weisse Verbindung, im Strome eines indifferenten Gases geglüht, in Niobsäure und gelbes Chlorid zerfalle. Ganz im Gegensatze zu diesen Angaben gibt Hermann der weissen Verbindung die Formel Nb_2Cl_3 (Nb = 52,8). Dieselbe verlangt 50,18 Proc. Chlor, während Marignac 49,40 und Hermann 50,09 Proc. fanden. (Man darf dabei nicht vergessen, dass Hermann sein Niobäquivalent zwar nicht allein, aber doch insbesondere gerade aus der Analyse der weissen Chlorverbindung abgeleitet hat*). — Dem gelben Chlorniob gibt Marignac die Formel $NbCl_5$, Hermann die Formel $NbCl_2$ (Nb = 52,8). Nach letzterer müsste die Substanz 66,83 Proc. Chlor enthalten, während Marignac 65,28, — 65,23 und 65,22 Proc. fand. Die Marignac'sche Berechnung fordert (Nb = 94) 65,38.

6. Die Tantalite und Columbite sind nach Marignac und nach Blomstrand zusammengesetzt nach der Formel $RO, Ta(Nb)O_5$; sie zeigen also das Sauerstoffverhältniss 1 : 5, — während nach Hermann dieses Verhältniss bei den Tantaliten 1 : 4,5 ist, bei den Columbiten zwischen 1 : 3 und 1 : 4 schwankt.

7. Nach Marignac ist die Ilmensäure Hermann's**) nicht die Sauerstoffverbindung eines besonderen Elements, sondern mit Tantalsäure und Titansäure verunreinigte Niobsäure. Aus durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtem Kalium - Nioboxyfluorid dargestellte Niobsäure vom spec. Gew. 4,5, welche unter Berücksichtigung dieses spec. Gew. nach Hermann's früheren Angaben mehr als die Hälfte Ilmensäure hätte enthalten müssen, lieferte Marignac, als er Hermann's Methode zur Trennung der Ilmensäure von der Niobsäure anwandte (diese Zeitschr. 4. 269) einen ungelösten Theil der

*) Diese Zeitschrift 4. 269.

**) Journ. f. prakt. Chem. 95. 65; diese Zeitschrift 4 271.

Säure (Niobsäure) und einen gelösten (vermeintliche Ilmensäure), welche in ihrem spec. Gew. von einander und von der ursprünglich angewandten Säure kaum irgend, nämlich nur in den Grenzen 4,47 bis 4,52, abwichen. — Hermann entgegnete darauf, dass Marignac bei dem öfteren Umkrystallisiren des Kalium-Nioboxyfluorids das Ilmen in den Mutterlaugen habe verlieren können, dass er auch nicht seine (Hermann's) ursprüngliche, sondern eine modificirte Methode der Ilmensäure-Darstellung angewandt habe und schliesst endlich aus dem Umstande, dass das Kaliumnioboxyfluorid beim Umkrystallisiren gegen Ende ein Salz gab, dessen Metall ein niedereres Aequivalent als Niob hatte (eine Thatsache, welche Marignac auf die Anwesenheit von Titan zurückführt), die Säure, welche Marignac in Händen gehabt, habe in der That Ilmensäure enthalten. — Hermann stellte zur neuen Stütze seiner Ansicht von der Existenz der Ilmensäure Kalium-Ilmenfluorid dar. Er schildert das Doppelsalz als aus kleinen, stark glänzenden Krystallen bestehend. Dieselben bildeten dem Anscheine nach quadratische Prismen und hatten daher ganz das Ansehen des Kalium-Nioboxyfluorids. Das Salz löste sich in kochendem Wasser. Beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte dieselbe zu einem, aus zarten Blättchen bestehenden Krystallbrei; nach dem Abfiltriren und Trocknen blieb eine perlglänzende Salzmasse, welche 31 Th. Wasser von 15° R. zur Lösung brauchte. Kalium-Nioboxyfluorid löst sich nach Marignac bei dieser Temperatur in 12—13 Theilen und Kaliumtantalfluorid in 151—157 Th. Wasser. Das Salz lieferte 33,17 Proc. einer Säure von 3,4 spec. Gew., welche sich in Salzsäure mit gelber Farbe löste.

8. Bekanntlich hatte v. Kobell*) gefunden, dass die aus Samarskit, Euxenit etc. dargestellte Säure mit Salzsäure von 1,14—1,17 und Stanniol gekocht ein Schäumen und eine Bläuung verursache und dann mit Wasser versetzt eine vollkommene, saphirblaue Lösung gebe, während die Säure aus Columbit von Bodenmais unter gleichen Verhältnissen eine merkliche Lösung nicht erfahre und keine blaue Flüssigkeit liefere. Er hatte hieraus geschlossen, dass in jenen Mineralien eine von der Niobsäure verschiedene Säure enthalten sein müsse und dieser den Namen Diansäure gegeben. Hermann**) fand zwar v. Kobell's Versuche bestätigt, schrieb aber die Verschiedenheit der Reaction dem Umstande zu, dass die Säure aus Columbit von Bodenmais etwa

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. S. 291 u. 83, S. 193 u. 449.
**) Ebendaselbst 79. 291.

1/3 Tantalsäure enthalte. Somit erkannte er und ebenso H. Rose und Oesten wie auch Deville und Damour die Existenz einer besonderen Diansäure nicht an. — Auch in Betreff der Einwirkung des Zinks und der Salzsäure auf Niobsäure herrschten Meinungsverschiedenheiten. Während H. Rose und v. Kobell angeben, unter deren Einwirkung liefere Niobsäure nie eine blaue Färbung der Flüssigkeit, versicherte Hermann, dass sie zuweilen eintrete, dass man aber auf ihr Auftreten nicht sicher rechnen könne. Marignac fand letztere Angabe bestätigt. Kocht man nach ihm Niobsäurehydrat mit Salzsäure und filtrirt, so enthält das sehr saure Filtrat nur sehr wenig Niobsäure. Fügt man Zink hinzu, färbt es sich braun, dann scheidet sich bei fortgesetzter Einwirkung des Zinks oder bei Zusatz von Ammoniak alles Niob als braunes Oxyd aus. Der auf dem Filter gebliebene in concentrirter Salzsäure fast unlösliche Rückstand löst sich leicht in Wasser und liefert eine kaum trübe und durch Filtriren vollkommen klar zu erhaltende Lösung. Bringt man in diese Zink, so nimmt sie allmählich eine intensiv blaue Farbe an und bleibt anfangs klar, bei längerer Einwirkung des Zinks aber schlägt sich alles Niob als blaues Oxyd nieder. Das braune wie das blaue Oxyd liefern, wenn man sie mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt und die Schmelze mit Wasser behandelt, eine vollkommen gleiche Säure, denn nach dem Lösen in Flusssäure erhält man nach Zusatz von Fluorkalium aus der einen wie aus der anderen dasselbe Doppelsalz.

Nach Blomstrand treten die erwähnten Niobreactionen um so schwächer und unbestimmter hervor, je mehr Tantalsäure der Niobsäure beigemischt ist und diess erklärt, weshalb v. Kobell aus manchen Mineralien eine Säure abschied, welche die Reaction mit Zinn gab, während die aus anderen Mineralien sie nicht gab. Jene enthielten verhältnissmässig reine, diese eine sehr stark mit Tantalsäure verunreinigte Niobsäure. — v. Kobell*) findet es aber immerhin noch räthselhaft, dass sich ein Gemisch von ächter Tantalsäure (aus dem Tantalit von Kimito dargestellt) und von der Säure aus Tyrit oder Dianit (relativ reine Niobsäure enthaltend) sich nicht so verhält wie das Gemenge von Tantal- und Niobsäure, welches man direct aus dem Columbit von Bodenmais erhält. Es wird nämlich aus jenem Säuregemisch mit Salzsäure und Zinn eine blau oder grün filtrirende Flüssigkeit erhalten, während aus der tantalsäurehaltigen Niobsäure des Columbits von Bodenmais wie erwähnt eine gefärbte Flüssigkeit nicht erhalten werden kann.

*) Annal. d. Chem u. Pharm. 136. 299.

9. In Betreff der Verbindungen der Niobsäure mit Kali, sowie der Verbindungen des Nioboxyfluorids und Niobfluorids mit Fluoralkalimetallen, Fluorzink und Fluorkupfer verweise ich auf die Marignac'sche Originalabhandlung, sowie die Entgegnungen Hermann's, — in Betreff des Atomgewichtes des Niobs aber auf den letzten Abschnitt des Berichtes.

Trennung der Niobsäure und Tantalsäure. Die Methoden, welche von H. Rose und von Hermann zur Trennung der Niobsäure und Tantalsäure angewandt worden sind, bezeichnet Marignac*) als gänzlich ungenau. Seine neuen Methoden gründen sich auf den verschiedenen Grad der Löslichkeit des Kalium-Tantalfluorids und des Kalium-Nioboxyfluorids. — Wir betrachten erst die beiden Verbindungen, dann die Ausführung der Trennungsmethode.

Das Kalium-Tantalfluorid löst sich in 151 bis 157 Thln. eines mit Fluorwasserstoffsäure angesäuerten Wassers von gewöhnlicher Temperatur, bei Zusatz von sehr wenig Fluorwasserstoffsäure werden sogar 200 Thle. erfordert. Reines Wasser löst sie zwar auch, aber die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit. Es stellt feine Nadeln dar, welche sich auf einem Filter leicht auswaschen lassen und nach dem Auspressen und Trocknen nicht zusammenhängen, enthält kein Wasser und kann ohne an Gewicht zu verlieren bei 100° C. getrocknet werden. 56,48 Theile liefern 100 Theile Tantalsäure, entsprechend der Formel $2\,KF, TaF_5$ *). — Behandelt man dieses Salz mit reinem Wasser einige Zeit hindurch in Siedehitze, so zersetzt sich ein ansehnlicher Theil desselben. Es bildet sich ein unlöslicher, pulverförmiger Rückstand, ein Theil des nicht zersetzten Salzes geht in Lösung über und krystallisirt beim Erkalten aus, in der Mutterlauge bleibt Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Entfernt man die Mutterlauge und kocht man 3 oder 4 Mal mit neuen Mengen Wasser, so geht schliesslich das Salz gänzlich in die unlösliche Verbindung über, deren Formel $Ta_2\Theta_5 + 2\,(2\,KF, TaF_5)$ oder $(O = 8)$ $TaO_5 + 2\,KF, TaF_5$ ist. Das Pulver kann aber nicht als ein Gemenge von Tantalsäure mit Kalium-Tantalfluorid betrachtet werden, denn es ist in siedendem Wasser ganz unlöslich. — Die Bildung dieser unlöslichen Verbindung gibt ein Mittel an die Hand, die Gegenwart der geringsten Menge des Kalium-Tantalfluorids in Kalium-Nioboxyfluorid zu erkennen. — In Fluorwasserstoff-

*) In den S. 384 citirten Abhandlungen.

**) Vergl. den letzten Abschnitt des Berichtes, Atomgewicht des Tantals.

säure löst sich das unlösliche Salz leicht, aus der Lösung krystallisirt Kalium-Tantalfluorid mit Hinterlassung einer nicht mehr krystallisationsfähigen syrupartigen Mutterlauge. — Ob Kalium-Tantalfluorid rein und frei von Kalium-Nioboxyfluorid ist, lässt sich leicht ermitteln; man braucht nur das Wasser, mit welchem die Kryställchen ausgewaschen werden, von Zeit zu Zeit mit Galläpfelaufguss zu prüfen. So lange hierdurch noch ein zinnoberrother Niederschlag entsteht, enthält das Waschwasser noch von der Niobverbindung, sobald aber der Niederschlag bloss schwefelgelb erscheint, ist die Tantalverbindung rein. In zweifelhaften Fällen darf man die Farbe des Niederschlages erst nach 1 bis 2 Stunden beurtheilen, weil die durch die Niobverbindung veranlasste rothe Färbung erst dann mit voller Intensität hervortritt.

Das Kalium-Nioboxyfluorid löst sich in 12,5 bis 13 Thln. kalten Wassers, viel leichter noch in siedendem; aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt es beim Erkalten wieder aus. Es bildet feine, perlmutterglänzende Lamellen, welche auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet, eine perlmutterglänzende, schiefrige, sich fettig anfühlende Masse liefern. Dass die Lösung des Kalium-Nioboxyfluorids mit Galläpfelaufguss einen zinnoberrothen Niederschlag liefert, wurde bereits erwähnt. — Das blättrige Kalium-Nioboxyfluorid kann — und es ist diess für die unten zu beschreibende Trennung wichtig — bei Ueberschuss concentrirter Fluorwasserstoffsäure in Kalium-Niobfluorid, $2\,KF, NbF_5$, übergehen, welches in Nädelchen von derselben Form wie das Kalium-Tantalfluorid erscheint. Sollte sich übrigens auch diese Verbindung bilden, wozu die Umstände kaum je bei Ausführung der Trennungsmethode eintreten werden, so würde sie sich doch gleich zu erkennen geben, weil sie bei Einwirkung von Wasser, also schon beim Auswaschen, in Kalium-Nioboxyfluorid übergeht. — Das letztere hat die Formel $2\,KF, NbO_2F_3 + 2\,aq.$ oder ($\Theta = 16$) $2\,KF, Nb\Theta F_3 + H_2\Theta$ *). Es verliert sein Wasser schon fast vollständig bei 100° C., kann aber ohne Zersetzung zu erleiden bei 180—200° C. getrocknet werden. So getrocknetes verbreitet bei Rothglühhitze zum Schmelzen gebracht sauren Geruch, verliert dabei aber nur unbedeutend an Gewicht.

---

*) Hermann verwirft diese Formel gänzlich und betrachtet die Verbindung als $2\,KF + NbF_3 + 2\,HO$, aus der sich unter Anwendung des Hermann'schen Niobäquivalentes Gehalte an Kalium, Fluor und Wasser berechnen, welche mit den von Marignac gefundenen befriedigend übereinstimmen.

Die Ausführung der Trennungsmethode. Nachdem die Mineralien nach H. Rose's Verfahren durch Aufschliessen mit 5 Theilen sauren schwefelsauren Kalis zersetzt und das Gesammtgewicht der Tantal- und Niobsäure bestimmt ist, schmelzt man das geglühte Gemenge der Säuren neuerdings mit saurem schwefelsaurem Kali und kocht die Schmelze wiederholt mit neuen Mengen Wassers aus, um die Schwefelsäure so weit möglich zu entfernen. Den Rückstand löst man in Fluorwasserstoffsäure, erhitzt zum Kochen und fügt eine geringe Menge Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu, z. B. für jeden Gramm der Metallsäuren 0,25 Grm. Gibt die Lösung beim Erkalten keine Krystalle, so concentrirt man sie durch Erhitzen, bis ihr Volum etwa 7 CC. für je 1 Grm. der Metallsäuren beträgt. Ist Tantalsäure zugegen, so krystallisirt jetzt beim Erkalten das Kalium-Tantalfluorid heraus. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es aus, bis das Waschwasser mit Galläpfelaufguss keinen orangefarbenen Niederschlag mehr gibt (siehe oben) und trocknet bei 100°. — Die Behandlung setzt man in derselben Weise fort, indem man das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat wiederum mit etwas Fluorwasserstoff - Fluorkalium versetzt. Man erkennt leicht den Punkt, bei welchem sich den nadelförmigen Kryställchen des Kalium-Tantalfluorids die lamellenförmigen des Kalium - Nioboxyfluorids beimengen. Sind solche aufgetreten, so fügt man ein wenig Wasser zu, bis sie sich eben wieder gelöst haben, und filtrirt erst dann. — Hat man das Gemenge der Säuren anfangs gewogen, so genügt es aus der erhaltenen Tantalverbindung die Tantalsäure zu berechnen und deren Gewicht von dem Gewicht des Säuregemenges abzuziehen, um die Menge der Niobsäure zu finden. — Ist das Säuregemenge anfangs nicht gewogen worden, so kann man zwar das Niob gänzlich in Kalium-Nioboxyfluorid überführen und diess wägen, aber es ist dann schwer einen Verlust zu vermeiden und man thut daher besser nach Abscheidung des Tantals die niobhaltige Flüssigkeit mit Schwefelsäure abzudampfen und den Rückstand zur Gewinnung der Niobsäure mit Wasser zu behandeln.

Die Methode eignet sich offenbar besser für grössere als für kleinere Mengen, aber die Unterschiede in den Resultaten sind bei Ausführung der Trennung in grossem und in kleinem Maassstabe doch nicht so gross, als man meinen könnte; so erhielt Marignac, als er die Methode auf 60 Grm. Columbit von Limoges und auf 2 Grm. desselben anwandte, 13,8 und 12,2 Proc. Tantalsäure.

Trennung der Niobsäure von der Titansäure. Auch die Trennung dieser Säuren, welche — weil die Titansäure ein steter Begleiter der Niobsäure in den Columbiten ist — von grosser Wichtigkeit bei der Analyse dieser Mineralien ist, gründet Marignac *) auf die verschiedene Löslichkeit des Kalium-Titanfluorids und des Kalium-Nioboxyfluorids in Wasser, aber — obgleich diese Methode nach Marignac noch die beste ist — liefert sie nach dessen eigenem Ausspruche kaum annähernde Resultate. — Das Kalium-Titanfluorid gleicht ganz dem lamellenförmigen Kalium-Nioboxyfluorid, wie auch dem Kalium-Wolframfluorid, mit welchen beiden es isomorph ist. Ueber seine Löslichkeit in Wasser von verschiedenen Temperaturgraden theilt Marignac die nachstehende kleine Tabelle mit:

1 : 78	bei	20°	C.
1 : 96	„	14°	„
1 : 110	„	10°	„
1 : 129	„	6°	„
1 : 150	„	3°	„
1 : 177	„	0°	„

Die Verbindung ist somit bei gewöhnlicher Temperatur leichter löslich als das Kalium-Tantalfluorid, aber schwerer löslich als das Kaliumnioboxyfluorid. Specielle Angaben, wie man zur Trennung der 3 Verbindungen zu verfahren habe, hat Marignac nicht mitgetheilt.

Analyse der Columbite und Tantalite. In Betreff der Aufschliessung dieser Mineralien fand Blomstrand *) keine bessere Methode als die schon von Berzelius angewandte mittelst sauren schwefelsauren Kalis, oder — wenn Alkalien zu bestimmen sind — mittelst sauren schwefelsauren Ammons. Im letzteren Falle ist besondere Vorsicht nöthig, dass sich nicht beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Tantalsäure in ansehnlicher Menge mit auflöst.

Zur Abscheidung der Zinn- und Wolframsäure ist der Verf. ebenfalls zu der Berzelius'schen Methode, d. h. zur wiederholten Behandlung mit Schwefelammonium zurückgekehrt. Das H. Rose'sche Verfahren, Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, lieferte ihm nicht immer gute Resultate: bei zu starker Hitze bildete sich niobsaures Kali und ging mit den Sulfosalzen des Zinns und Wolframs in Lösung, — bei zu schwacher Hitze dagegen blieb die Einwirkung

---

*) A. a. O.

**) In den S. 384 citirten Abhandlungen.

unvollständig. Nach Ausfällung der Schwefelmetalle durch Salpetersäure muss die resultirende saure Lösung bis zur Trockne abgedampft werden, um einen Verlust an Wolfram zu verhüten. Wolfram und Zinn trennte der Verf. durch Behandlung der Lösung des zinn- und wolframsauren Kalis mit Chlorammonium. — Die nicht selten in geringer Menge anwesende Zirkonerde zog derselbe aus der mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltenen Schmelze nach vorgängiger Digestion mit Schwefelammonium durch wiederholte Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällte sie aus der eisenhaltigen Lösung mittelst unterschwefligsauren Natrons, oder er bewirkte die Trennung von Eisen mit Schwefelammonium nach Zusatz von Weinsteinsäure. — Auch Blomstrand gelang die Ermittelung eines genauen Verfahrens zur Trennung der Niobsäure von Titansäure nicht, er bemerkt nur, dass das Titan in dem weissen Rauch enthalten sei, welcher bei Darstellung der Chloride entweicht, und dass sie nur in einigen Yttroniobaten in nennenswerther Menge vorkomme. Eisen, Mangan und Magnesia trennte er auf gewöhnliche Weise und die Menge der Tantal- und Niobsäure bestimmte er auf einem indirecten Weg, in Betreff dessen ich — da er der von Marignac ermittelten, oben mitgetheilten directen Scheidungsmethode gegenüber zurücktreten muss — auf die Originalabhandlung verweise.

Niobsäure und Tantalsäure im Zinnstein von Montebras. H. Caron*) theilt mit, dass er im Zinnstein von Montebras Niobsäure und Tantalsäure und zwar zu 2—3 Proc. und in einzelnen Fällen bis zu 5 Proc. gefunden habe. Er beschreibt 2 Wege, welche er bei der Abscheidung angewandt hat.

1. 100 Theile des von der Gangart befreiten, fein gepulverten und geschlämmten Minerales werden mit 25 Th. Kohlenpulver und 15 Th. trocknem kohlensaurem Natron in einem Thontiegel geschmolzen und die Masse in einen eisernen Mörser ausgegossen. Man erhält einen Zinnregulus und eine die Niob- (und Tantal-) Säure enthaltende Schlacke. Man pulvert letztere und behandelt sie mit Salzsäure, welche den Sodaüberschuss und einen beträchtlichen Theil des nicht reducirten Zinnoxyds auflöst. Der schmutzig weisse, aus Kieselsäure, Zinnoxyd, Eisenoxyd, Niobsäure etc. bestehende Rückstand wird mit einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt, worin er sich zum grossen Theil leicht löst. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft

*) Compt. rend. T. 61. p. 1064.

bis zur Verflüchtigung der Kieselfluorwasserstoffsäure, fügt dann viel Wasser zu, erhitzt zum Sieden und veranlasst hierdurch eine Ausscheidung aller Niobsäure. Der entstandene Niederschlag, welcher noch viel Zinnoxyd, etwas Eisenoxyd, Manganoxyd, und vielleicht auch Wolframsäure enthält, wird einer andauernden Behandlung mit Schwefelammonium unterworfen, um Zinn und Wolfram aufzulösen. Die zurückbleibende Niobsäure befreit man sodann durch verdünnte Salzsäure von den Oxyden des Eisens und Mangans.

2. 100 Th. des fein gepulverten Minerals werden nach Zusatz von 25 Theilen Kohlenpulver genügend lange der Rothglühhitze ausgesetzt. Dann kocht man mit Salzsäure, welche Zinn, Eisen etc. löst, während das Niob als schwarzes Oxyd oder braunes Stickstoff-Niob zurückbleibt. Den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand erhitzt man in einer Glasröhre im Chlorstrom zum Rothglühen und erhält so ein Gemenge flüchtiger Chloride, welche — mit Wasser, dem ein wenig Salzsäure beigemischt worden, behandelt — einen fast reinen Niederschlag von Niobsäure liefern. Man digerirt denselben schliesslich wie bei der Methode 1 mit Schwefelammonium.

Unterscheidung des Eisenrhodanids von einem rothen, durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Rhodanwasserstoff entstehenden Zersetzungsproducte. E. W. Davy*) macht darauf aufmerksam, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure, namentlich aber von einer salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit, auf die mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Rhodankalium eine rothe Färbung entstehe, welche mit der von Eisenrhodanid herrührenden leicht verwechselt werden könne und deren Nichtkenntniss wohl schon zu mancher Irrung Veranlassung gegeben habe. Er hatte offenbar keine Kenntniss davon, dass auf diese Reaction schon 1852 in dem Pharm. Journ. and transact. XI. p. 305, — Chem. pharm. Centralbl. 1852 S. 303 (ohne Angabe des Beobachters) mit dem Bemerken aufmerksam gemacht worden ist, dass die Reaction nur durch Untersalpetersäure und nicht durch salpetrige Säure hervorgerufen werde und daher zur Unterscheidung der beiden Sauerstoffstufen des Stickstoffs dienen könne.

Als Mittel, geeignet die Eisenrhodanidreaction von der durch Untersalpetersäure veranlassten zu unterscheiden, empfiehlt der unbekannte Verf. Zusatz von etwas Alkohol oder Harnstoff, wodurch die Unter-

---

*) Philosoph. Magaz. Vol. 30. N. 202. S. 228.

salpetersäure-Reaction aufgehoben wird, während die Eisenrhodanidreaction bleibt. — Davy weist in Betreff der Unterscheidung auf folgende Mittel hin:

1. Die durch Untersalpetersäure veranlasste Röthung der Flüssigkeit ist sehr vergänglich, sie verschwindet schon beim Stehen bald, beim Erhitzen aber sogleich, während die Eisenrhodanidfärbung beim Stehen sich sehr lange erhält und selbst beim Erhitzen nur langsam verschwindet.

2. Fügt man zu der durch Eisenrhodanid gefärbten Flüssigkeit eine Spur Ferrocyankalium, so wird die Flüssigkeit blau, während ein solcher Zusatz auf die durch Untersalpetersäure und Rhodanwasserstoff geröthete Flüssigkeit ohne sichtbare Wirkung bleibt. Setzt man allmählich mehr Ferrocyankalium zu, so geht die Flüssigkeit aus dem tief Rothen allmählich in Hellgelb über, eine Folge des Uebergangs des Ferrocyankaliums in Ferridcyankalium.

3. Alkalien entfärben die rothen Flüssigkeiten, mag ihre Farbe durch Eisenrhodanid oder durch das aus der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Rhodanwasserstoff resultirende Zersetzungsproduct veranlasst sein. Im ersten Falle fällt aber Eisenoxydhydrat aus, während im andern ein Niederschlag nicht entsteht. Bei Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure tritt die Röthung in beiden Fällen wieder ein.

4. Schüttelt man die durch Eisenrhodanid rothe Flüssigkeit mit Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, so bleibt die wässrige Lösung roth und die zugesetzten Flüssigkeiten färben sich nicht, während bei der durch das fragliche Zersetzungsproduct gefärbten Flüssigkeit die zugesetzten Lösungsmittel sich intensiv färben und die wässrige Lösung fast farblos wird. In kurzer Zeit tritt dann unter Gasentwickelung Entfärbung des gefärbten Chloroforms etc. ein. Aether kann zur Unterscheidung nicht angewandt werden, weil er bekanntlich auch Eisenrhodanid löst.

Trennung des Eisens von Thonerde. A. Fröhde*) empfiehlt zur Trennung des Eisens von der Thonerde den beide enthaltenden Niederschlag mit unterschwefligsaurem Natron zu erhitzen, hierdurch das Eisen in Schwefeleisen überzuführen und dann die Thonerde durch Kochen mit Kalilauge aufzulösen. Das Schwefeleisen wird dann mit Schwefel gemengt im Wasserstrom geglüht und gewogen, die Thonerde aber aus

*) Arch. d. Pharm. [2] 127. 75.

dem alkalischen Filtrat in üblicher Weise gefällt. 0,147 Grm. Thonerde, der 1,023 Grm. Eisenvitriol beigemengt war, lieferte so behandelt 0,146 Grm. Thonerde.

Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel. Bekanntlich haben Ebelmen wie Brunner zur Trennung der genannten Metalle empfohlen, dieselben auf trocknem Wege (durch Erhitzen der Oxyde in Schwefelwasserstoff oder mit kohlensaurem Natron und Schwefel) in Schwefelmetalle überzuführen und diese mit verdünnter Salzsäure zu behandeln, welche das Schwefelmangan löst, das Schwefelnickel und Schwefelkobalt dagegen ungelöst zurücklässt. A. Fröhde*) macht darauf aufmerksam, dass man die Oxyde auch durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron in Schwefelmetalle umwandeln könne. Als er 0,166 Grm. wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul mit beinahe der doppelten Menge Manganhyperoxyd mengte und nach Angabe behandelte, erhielt er — nachdem das ungelöst gebliebene Schwefelkobalt wieder in wasserfreies Sulfat verwandelt war — 0,168 Grm. — Das Salz enthielt noch eine Spur Mangan. — Bei einem zweiten Versuch wurden 0,0416 Grm. Manganoxydul (in Gestalt von schwefelsaurem Manganoxydul-Ammon) angewandt, mit schwefelsaurem Kobalt- und Nickeloxydul vermengt und die Scheidung in beschriebener Weise ausgeführt. Man erhielt 0,044 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,0409 Grm. Oxydul.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-, beziehungsweise Kobaltoxyd-Kali. In einer grösseren Arbeit über die Verbindungen der salpetrigen Säure mit Nickeloxydul, Alkalien und alkalischen Erden, sowie mit den analogen Kobaltoxydul-Verbindungen **), welche gewissermaassen Fortsetzung und Schluss der in dieser Zeitschrift Bd. 3. S. 161 veröffentlichten Mittheilung bildet und die Formeln der verschiedenen Verbindungen darlegt, theilt O. L. Erdmann***) neue Versuche mit, welche er anstellte, um die Natur des Fischer'schen Salzes, d. h. des Niederschlages zu ermitteln, den man beim Vermischen von Kobaltoxydullösungen mit salpetrigsaurem Kali erhält. Der Verf.. macht zunächst darauf aufmerksam, dass man verschiedene Producte erhält, je nachdem die Kobaltlösung neutral oder sauer ist. — Beim Vermischen

*) Arch. d. Pharm. [2] Bd. 127. 75.
**) Journ. f. prakt. Chem. 97. 385.
***) a. a. O. S. 397.

neutraler Lösungen von Kobaltchlorür und überschüssigem salpetrigsaurem Kali trübt sich die Flüssigkeit und setzt nach und nach ein gelbes krystallinisches Pulver ab. Aus grossen Mengen von Flüssigkeit erhält man dasselbe oft in gut ausgebildeten mikroskopischen Würfeln, von welchen sich vier bis sechs zu sternförmigen Figuren gruppiren. An der Oberfläche bilden sich gelb-braune krystallinische Krusten, oft mit einzelnen grossen aber undeutlich entwickelten Krystallen besetzt. Eine Absorption von Sauerstoff aus der Luft, wie solche A. Stromeyer*) beobachtete, findet nach Erdmann bei Bildung der Verbindung nicht statt, letztere entsteht ebenso wie in Luft auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Die Flüssigkeit, aus welcher die Verbindung sich absetzt, bleibt immer dunkel gefärbt, scheidet aber noch nach Wochen gelbes Pulver ab. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, in siedendem löst es sich zur rothen Flüssigkeit. In der Lösung ist Kobaltoxydul enthalten, beim Abdampfen liefert dieselbe viel gelbes Pulver. In einer Lösung von essigsaurem Kali löst sich das Salz, obwohl nicht reichlich, mit violetter Farbe. Der Grad der Vertheilung hat auf die Löslichkeit bedeutenden Einfluss, daher sich das Salz von manchen Bereitungen weit leichter löst als das von anderen. Versetzt man die Kobaltchlorürlösung mit viel essigsaurem Kali. bevor man salpetrigsaures Kali zufügt, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die erst nach langem Stehen trüb wird und gelbes Salz absetzt.

Aus den analytischen Daten, welche bei Untersuchung verschiedener Salzproben von einer und derselben Darstellung grosse Uebereinstimmung, bei Untersuchung von Proben verschiedener Darstellungen dagegen merkliche Abweichungen zeigen — z. B. bei Kobaltoxydul als Minimum 21,9, als Maximum 24,14 Proc., — bei Kali als Min. 26,24, als Max. 28,9 Proc. — bei Stickstoff als Min. 15,54, als Max. 16,56 und bei Wasser als Min. 1,74, als Max. 2,1 Proc. — leitet der Verf. als wahrscheinlichste Formel $3\,CoO, 3\,NO_3 + 3\,KO, 3\,NO_3 + HO$ ab. Kobaltoxyd in der Verbindung anzunehmen, scheint demselben nach der Bildungsweise unzulässig, wenn man nicht ein niedrigeres Oxyd des Stickstoffs als die salpetrige Säure annehmen will, welches man sich mit Co_2O_3 gepaart denken könnte, etwa in folgender Weise: $Co_2O_3 \frown NO_2$, $NO_3 + 2KO, 2NO_3$.

Beim Vermischen von Kobaltchlorürlösung mit einer überschüssigen Lösung von salpetrigsaurem Kali unter gleichzeitigem Zusatz von überschüssiger Essigsäure, also in saurer Lösung, treten zwar im

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 96. 220.

Ganzen Erscheinungen ein, welche den im Vorigen beschriebenen ähnlich sind, doch entsteht der Niederschlag viel schneller und nimmt daher in der Regel eine hellere Farbe an. Ist der Zusatz von Essigsäure nicht sehr bedeutend gewesen, so zeigt sich die interessante Erscheinung, dass das anfangs stark sauer reagirende Gemisch nach einiger Zeit, in dem Maasse als der Absatz des gelben Salzes erfolgt, neutral wird, ja sogar endlich eine schwach alkalische Reaction zeigt; dabei bleibt die Flüssigkeit braungelb gefärbt und setzt allmählich immer mehr des gelben Niederschlages ab, der natürlich dann die Beschaffenheit des aus neutraler Lösung sich ausscheidenden hat. — Setzt man aber dem Gemische von Kobaltlösung und salpetrigsaurem Kali gleich anfangs so viel Essigsäure zu, dass salpetrige Säure frei wird, so erhält man ein Product, welches von dem aus neutraler Lösung sich bildenden wesentlich verschieden ist. Die Flüssigkeit wird dann bei genügendem Zusatz von salpetrigsaurem Kali völlig farblos und zeigt sich kobaltfrei. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das Salz als aus farrenkrautähnlichen, zu vier- und sechsseitigen Sternen gruppirten Blättchen bestehend. Ist aus neutraler Lösung abgeschiedenes Salz beigemengt, so lassen sich dessen Würfelchen deutlich zwischen jenen Bildungen erkennen. In einer Lösung von essigsaurem Kali löst sich das aus saurer Lösung ausgeschiedene Salz nicht auf. Gegen Wasser verhält es sich wie das aus neutraler Lösung ausgeschiedene, die siedend bereitete Lösung gibt beim Eindampfen dem Anscheine nach das ursprüngliche Product wieder. Beim Erhitzen bis zur Zersetzung, wobei salpetrige Säure entweicht, verhält es sich etwas anders als das Salz aus neutraler Lösung, indem es dabei weniger oder gar nicht in die scheinbar kochende Bewegung kommt, welche letzteres dabei zeigt.

Auch bei dem aus saurer Lösung ausgeschiedenen Salze zeigten sich bei Proben von verschiedenen Darstellungen erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung; so wurde bei Salzen von 5 verschiedenen Darstellungen gefunden: Kobalt als Oxyd berechnet, im Minimum 17,7, im Maximum 19,0, — Kali im Min. 28,2, im Max. 30,7, — Stickstoff im Min. 17,11, im Max. 17,84, — Wasser im Min. 5,7, im Max. 5,8. — Ob die Salze bei 100° oder im Vacuum getrocknet waren, hatte auf den Wassergehalt keinen Einfluss. — Die erhaltenen Zahlen weichen von denen, welche Stromeyer *) fand, nämlich Kobaltoxyd: Min. 18,79, Max. 19,01, — Kali: Min. 32,08, Max. 32,76,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

— Stickstoff: 15,76, Wasser: Min. 3,94, Max. 4,5, nicht unwesentlich ab, auch lassen sich bei dem fast gleich gefundenen Gehalte an Kobaltoxyd die Abweichungen nicht etwa aus der Annahme erklären, das von Stromeyer analysirte Salz sei ein Gemenge des aus neutraler und des aus saurer Lösung sich ausscheidenden Salzes gewesen.

Während Erdmann in der aus neutraler Lösung erhaltenen Verbindung das Verhältniss der Aequivalente von Co, K und N = $Co_2K_3N_6$ fand, ergibt es sich für das aus saurer Lösung erhaltene Salz = $Co_2K_3N_6$, woraus sich, wenn man mit Stromeyer Kobaltoxyd in der Verbindung annimmt, die Formel $Co_2O_3, 3\,KO, 6\,NO_3 + 3\,HO$ ableitet, deren Bestandtheile man sich natürlich auf verschiedene Weise angeordnet denken kann. Man erkennt, dass diese Formel sich von der Stromeyer'schen nur durch ein Plus von 1 Aeq. NO_3 unterscheidet.

Für die praktische Analyse ergibt sich aus der nicht völligen Uebereinstimmung der Zusammensetzung der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Verbindung, dass man von einem directen Wägen derselben, wie man es früher empfohlen hatte, jedenfalls absehen und aus dem Salze entweder das Gemenge von 2 Aeq. CoO, SO_3 mit 3 Aeq. KO, SO_3 oder am besten reines metallisches Kobalt darstellen und dieses wägen muss, welches Verfahren H. Rose zuerst vorgeschlagen hat. Vergl. auch F. Gauhe, diese Zeitschr. 3. 56.

Fällung des Nickels als Schwefelnickel. Fr. Stolba*) empfiehlt aus den bräunlichen Filtraten, welche man bei Fällung von Nickellösungen durch Schwefelammonium so leicht bekommt, das Nickel dadurch auszufällen, dass man wenige Tropfen einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zufügt und tüchtig umschüttelt. Das niederfallende Schwefelquecksilber reisst das Schwefelnickel mit nieder und die Lösung wird nickelfrei. In der weiteren üblichen Behandlung des Schwefelnickels wird dadurch Nichts geändert, da beim Rösten des Niederschlags das Schwefelquecksilber entweicht.

Trennung des Kobalts vom Nickel. H. Fleck**) theilt ein neues Verfahren zur Trennung der beiden Metalle mit und empfiehlt es sowohl für die Zwecke der qualitativen Analyse als auch für quantitative Scheidungen, namentlich dann, wenn kleine Kobaltmengen neben grösseren

*) Journ. f. prakt. Chem. 99. 53.
**) Ebendaselbst 97. 303.



Nickelmengen zu bestimmen sind. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass sich zwar Einfachschwefelkobalt ebenso wie Schwefelnickel leicht in Cyankaliumlösung auflöst, dass diess aber nicht der Fall mit dem Schwefelkobalt, welches sich bei Zusatz von Schwefelammonium aus einer Kobaltlösung ausscheidet, die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und so lange der Lufteinwirkung preisgegeben worden ist, bis sich ihre Farbe nicht mehr verändert, d. h. bis sie — bei vorwaltendem Kobaltgehalte — eine dem Burgunder ähnliche rothe Farbe angenommen hat.

Zum Zwecke qualitativer Nachweisung versetzt man die durch Auflösen des Schwefelnickel-Schwefelkobalt-Niederschlages in Königswasser erhaltene Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss, exponirt in einer flachen Schale so lange der Luft, als noch Farbenveränderung der Flüssigkeit erfolgt, fügt Schwefelammoniumlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze im Wasserbade, so lange noch in die Dämpfe gehaltenes Curcumapapier gebräunt wird, fügt zu der rückständigen erkalteten Flüssigkeit eine Lösung von Cyankalium in Wasser (im Verhältniss 1 : 12 dargestellt) und lässt damit längere Zeit in Berührung. Bestand der Niederschlag nur aus Schwefelnickel, so erfolgt die Auflösung desselben augenblicklich zu einer hellgelben Flüssigkeit, ist Schwefelkobalt zugegen, so bleibt dasselbe (nach dem Verf. als Co_2S_3) zurück, sobald die ammoniakalische Lösung hinlänglich lange mit der Atmosphäre in Berührung gewesen war; eine geringe Menge noch vorhandenen löslichen Kobaltsulfürs gibt sich dadurch zu erkennen, dass sich die Cyankaliumlösung intensiv braunroth färbt. Trennt man die Lösung von dem Niederschlage durch Filtration und wäscht ihn mit Weingeist von 80 Proc. Tralles aus (mit Wasser geht er durch's Filter), so kann man im Niederschlag das Kobalt leicht in der Boraxperle nachweisen. Die abfiltrirte Lösung, welche Cyannickel-Cyankalium neben Rhodankalium enthält, liefert bei Zusatz von Salzsäure alles Nickel als Cyannickel im Niederschlag, welches durch seine grünliche Farbe und, nach dem Abfiltriren, durch sein Verhalten in der Boraxperle leicht erkannt wird.

In Betreff quantitativer Scheidung der beiden Metalle mittelst der neuen Methode stellte der Verf. 3 Versuche an; bei dem ersten enthielt die Flüssigkeit 0,235 Grm. schwefelsaures Nickeloxydul und 0,235 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul. Die mit etwas Salmiak versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung blieb 12 Stunden der Luft ausgesetzt. Nachdem sie wie oben angegeben mit Schwefelammonium behandelt und alles freie Ammoniak und alles Schwefelammonium entfernt war,

wurde die erkaltete Flüssigkeit mit etwa 50 CC. Cyankaliumlösung bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur gemischt, gut umgerührt und einige Minuten damit in Berührung gelassen. (Digestion in der Wärme ist unzulässig, weil sich alsdann ein Theil des Kobaltsulfides löst). Nachdem das Schwefelkobalt abfiltrirt und mit Weingeist von 80 Proc. Tr. ausgewaschen war, wurde der Niederschlag, der jederzeit noch etwas Cyankalium enthält, sammt dem Filter eingeäschert, der Rückstand in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium gefällt. Das nun reine Schwefelkobalt führte man in gewohnter Weise durch Verbrennen, Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Kobaltoxydul über und wog dieses. Erhalten wurden 0,233 Grm. statt der angewandten 0,235 Grm.

Die Cyankaliumlösung erschien nicht, wie bei reinem Nickelgehalt, hellgelb, sondern röthlich gefärbt, ein Zeichen eines geringen Kobaltgehaltes. Aus der Lösung fällte man das Nickel als Cyannickel, glühte diess an der Luft, löste in Königswasser, fällte nach der Entfernung des freien Chlors mit Kali und reducirte das ausgewaschene Nickeloxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom. Man erhielt 0,091, entsprechend 0,239 statt 0,235 NiO, SO_3. Das Nickel reagirte mit Wasser befeuchtet etwas alkalisch und hielt also etwas Kali zurück.

Beim zweiten Versuche wandte der Verf. 2,350 Grm. NiO, SO_3 und 0,0245 Grm. CoO, SO_3 an. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde 3 Stunden lang der Lufteinwirkung ausgesetzt. Die Lösung des Schwefelnickels in Cyankalium war völlig hellgelb und lieferte einen rein grünen Cyannickelniederschlag. Man erhielt nach der zuvor beschriebenen Weise 0,0225 statt 0,0245 Grm. CoO, SO_3.

Beim dritten Versuche kamen 2,450 Grm. CoO, SO_3 und 0,0235 NiO,SO_3 zur Verwendung. Die mit Salmiak und Ammoniak im Ueberschuss versetzte Lösung nahm an der Luft eine fast schwarze Farbe an und erschien erst nach 48 Stunden völlig weinroth. Die Cyankaliumlösung war hellbraun, das daraus gefällte Cyannickel mehr grau als grün. Man erhielt 2,432 Grm. CoO, SO_3 statt der angewandten 2,450 Grm.

Cl. Winkler *) theilt Versuche mit Kobalt und Nickel auf colorimetrischem Wege zu bestimmen, über welche im Abschnitte IV. 1. des Berichtes Näheres mitgetheilt ist.

Indium im Wolframerz. Das Indium, welches bisher nur in Zinkerzen und metallischem Zink aufgefunden war, ist von F. Hoppe-

*) Journ. f. prakt. Chem. 97. 414.

Seyler*) auch in einem Wolframerze (von unbekanntem Fundorte) nachgewiesen worden. Aus 122,6 Grm. Erz wurden 0,028 Grm. Indiumoxyd, d. i. 0,0228 Proc. abgeschieden. Für den spectralanalytischen Nachweis des Indiums im Wolfram genügte es, 1 Grm. des feingepulverten Minerals mit Salz- und Salpetersäure auszukochen, die Säure durch kohlensaures Natron abzustumpfen, nach Zusatz von überschüssigem essigsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag in verdünnter Salzsäure zu lösen, in der angegebenen Weise nochmals zu fällen und den letzteren Niederschlag der Spectralanalyse zu unterwerfen. — Ein Wolframerz von Zinnwald erwies sich gleichfalls indiumhaltig.

Bestimmung des Silbers. A. Classen**) empfiehlt zur Bestimmung des Silbers dasselbe aus seinen Lösungen durch Cadmium metallisch auszufällen. Ist das Silber als salpetersaures Salz in Lösung, so dampft man zunächst unter Zusatz von Schwefelsäure ein, bis sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben ist, löst das schwefelsaure Silberoxyd in heissem Wasser auf und bringt in die zweckmässig in einem gewogenen Porzellantiegel enthaltene Lösung ein Stäbchen Cadmium. Die Reduction des Silberoxyds erfolgt augenblicklich, das ausgeschiedene Metall lässt sich sehr leicht vom Cadmium entfernen und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen. Nachdem man um etwa beigemengte Kadmiumtheilchen zu entfernen das Silber mit der sauren Flüssigkeit erwärmt hat, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet, wäscht man durch Decantation mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt. Die Ausfällung des Silbers ist eine ganz vollständige, so dass sich im Filtrate keine Spur desselben mehr nachweisen lässt. Die Beleganalysen lieferten sehr gute Resultate, nämlich 100,05, — 99,96, — 99,96, — 100,00 statt 100. — Frisch gefälltes Chlorsilber lässt sich durch Cadmium ebenfalls leicht und vollständig in Silber überführen.

Löslichkeit des schwefelsauren Bleies in Wasser. G. F. Rodwell***) hat die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in reinem Wasser unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln bei 15° C. wiederholt bestimmt. Er fand, dass 100 Th. Wasser 0,00323, — 0,00321,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140. 247.

**) Journ. f. prakt. Chem. 97. 217.

***) Chem. News 1866. Nr. 270. 50.

— 0,00322, — 0,00296, im Mittel 0,003155 Grm. schwefelsaures Bleioxyd lösen. Somit löst sich bei der genannten Temperatur 1 Th. schwefelsaures Bleioxyd in 31696 Th. reinen Wassers. Die im Original angegebene Zahl 31061,8066 beruht offenbar auf einem Rechenfehler.

Maassanalytische Bestimmung des Kupfers. Ueber die von C. Mohr angegebene Methode der Kupferbestimmung (Titrirung der blauen ammoniakalischen Lösung mit Cyankaliumlösung bis zur Farblosigkeit) sind von v. Liebig, von dem Berichterstatter wie von Fleck kritische Versuche angestellt worden, aus denen hervorgeht, dass sowohl die Menge und Concentration des Ammons als die Menge anwesender Ammonsalze einen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausüben*), — M. v. Wolfskron**) kam im Wesentlichen zu denselben Resultaten; er theilt mit, dass eine Lösung in Salpetersäure bessere Resultate liefere als eine Königswasserlösung. Bei eisenhaltigen Lösungen soll man nach dem Zusatz des Ammons nicht gleich filtriren, sondern — namentlich bei Gegenwart von viel Eisenoxyd — einige Zeit damit warten. Mit Salpetersäure versetzte Schwefelsäure lieferte bezüglich des scharfen Auftretens des Uebergangspunktes ausgezeichnete Resultate.

Trennung von Kupfer und Palladium. Als zuverlässigstes Verfahren, beide Metalle bei quantitativen Analysen zu trennen, empfiehlt Wöhler***) die Ausfällung des Kupfers als Rhodanür. Die kupferhaltige Palladiumlösung wird durch Einleiten des Gases mit schwefliger Säure gesättigt und das Kupfer dann durch Rhodankalium gefällt. — Die Fällung des Palladiums durch Cyanquecksilber bezeichnet der Verf., ohne darüber weitere Mittheilungen zu machen, als nicht genau.

Verhalten des Palladiumcyanürs. In seiner Dissertation „Ueber die Doppelcyanüre des Palladiums, Göttingen 1866“†) theilt H. Rössler über das Palladiumcyanür, welches schon von Wollaston und Berzelius als eine zur Abscheidung des Palladiums wichtige Verbindung erkannt wurde, folgendes Nähere mit: Säuren wirken nicht auf Cyanpalladium ein. Ammoniak löst es unter Bildung von NH_3, PdCy, —

*) Vgl. meine Anl. z. quant. An. 5. Aufl., S. 282.

**) Chem. Centralbl. 1866. 255 aus Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1865. Nr. 20.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140. 144.

†) Auch Zeitschr. f. Chem. 9. 175.

Cyankalium unter Bildung von KCy, PdCy. Quecksilberoxyd wirkt nicht zersetzend wie auf die meisten andern Cyanmetalle. Starke Blausäure löst das Cyanpalladium vollständig auf; beim Verdunsten der Lösung an der Luft fällt es unverändert wieder aus. Beim Glühen an der Luft geht es unter Aufglimmen in reines weisses Metall über. Auch beim Glühen in Wasserstoff bleibt reines Metall, — beim Glühen bei Luftabschluss zerfällt es in Metall und Cyangas.

Verhalten der Platinlösungen zu Cyanquecksilber. Soll Palladium durch Fällung mittelst Cyanquecksilbers als Palladiumcyanür von Platin getrennt werden, so gilt es vor Allem die Umstände so zu bemessen, dass nicht eine Cyanplatinverbindung mit dem Palladiumcyanür gefällt wird. — Nun gibt zwar H. Rose an, dass aus Platinchlorürlösungen durch Cyanquecksilber kein Platincyanür gefällt werde, C. Claus aber behauptet das Gegentheil. H. Rössler (a. a. O.) hat den Gegenstand neuerdings untersucht. Er stellte durch Erhitzen von Platinchlorid auf 230° C., Lösen in heisser Salzsäure und vorsichtiges Zusetzen von kohlensaurem Natron eine vollkommen neutrale Platinchlorürlösung dar. In dieser entstand durch Cyanquecksilber unter vollständiger Entfärbung der Lösung ein gelbweisser, flockiger Niederschlag von Platincyanür; derselbe löste sich in freier Blausäure leichter als Palladiumcyanür und wurde von der Lösung fester als dieses gehalten. Kocht man längere Zeit mit der Säure, so fällt Alles wieder nieder. Aus sauren Platinchlorürlösungen fällt Cyanquecksilber kein Platincyanür. — Platinchloridlösung wird durch Cyanquecksilberlösung nicht gefällt, weshalb man bei vorzunehmender Trennung der beiden Metalle stets am besten Sorge trägt, dass das Platin vollständig als Chlorid in Lösung ist.

Verhalten der Metalle zu wässrigem Cyankalium. In Betreff des Verhaltens der Metalle zu erwärmter Cyankaliumlösung macht H. Rössler (a. a. O.) folgende, auch im Hinblick auf analytische Chemie interessante Mittheilungen. Schwammförmiges Palladium löst sich nächst Eisen und Zink am leichtesten in wässrigem Cyankalium, schwammiges Platin ist darin unlöslich. Aus einem Gemenge von Platin- und Palladiumschwamm zieht Cyankaliumlösung nur Palladium aus. Osmium und Iridium, fein vertheilt, lösen sich ebenfalls gar nicht. Chrom, in kleinen Körnern, durch Schmelzen von Chromchlorid mit Zink erhalten, wird nicht angegriffen. — Thallium scheint ebenso wie Blei nicht angegriffen zu werden. Auch Chlorthallium unter Er-

wärmen in Cyankaliumlösung gelöst, fällt beim Erkalten unverändert wieder aus.

Von den schweren Metallen lösen sich also unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Cyankaliumdoppelsalz: Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer und Palladium, — unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung der Doppelsalze: Silber, Gold und Cadmium, — gar nicht: Quecksilber, Zinn, Blei, Thallium, Chrom, Platin, Iridium und Osmium.

Trennung des Platins vom Iridium. C. Birnbaum*) macht darauf aufmerksam, dass man auf das verschiedene Verhalten des Platinoxyds und des Iridiumoxyds zu schwefliger Säure eine Trennungsmethode beider Metalle gründen könne. Man suspendirt das Gemisch von Platinoxyd und Iridiumoxyd in einer Lösung von schwefligsaurem oder kohlensaurem Kali und leitet dann schweflige Säure ein, bis das Gas nicht mehr absorbirt wird. Es wird alsdann alles Platin und ein kleiner Theil des Iridiums gelöst, ersteres als schwefligsaures Platinoxydul-Kali, letzteres als schwefligsaures Iridiumsesquioxyd-Kali, der grösste Theil des Iridiums aber bleibt ungelöst als schwefligsaures Iridiumoxyd. — Man kocht nun die Lösung mit dem Niederschlage unter Ersatz des verdampften Wassers, bis alle freie schweflige Säure ausgetrieben und bewirkt hierdurch, dass auch das gelöste Iridiumsalz abgeschieden wird, während das Platin in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und durch Behandlung mit Wasser von den Alkaliverbindungen befreit. Es bleibt alsdann metallisches Iridium mit nur wenig beim Glühen entstandenem Oxyde. (Beim Glühen in Wasserstoff geht dieses selbstredend auch in Iridium über.) — Das alles Platin enthaltende Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und zieht mit Wasser aus; das metallische Platin bleibt zurück. — Zahlenbelege zur Beurtheilung der Genauigkeit der Trennungsmethode sind nicht beigefügt.

Analyse in Säuren unlöslicher, insbesondere Zinnoxyd enthaltender Gemenge. A. Fröhde**) empfiehlt solche Gemenge mit der mehrfachen Menge unterschwefligsauren Natrons bei gelinder Hitze zu schmelzen. Chlor-, Brom- und Jod-Silber werden dabei in Schwefelsilber verwandelt, während sich Chlor-, Brom- und Jod-Natrium bilden, — Cyan-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 139. 177.
**) Arch. d. Pharm. [2] 127. 83.

silber, Ferro- und Ferridcyansilber zersetzen sich in Schwefelsilber, Schwefeleisen und Rhodannatrium und in analoger Weise zersetzen sich auch die Doppel-Cyanüre und -Cyanide der anderen schweren Metalle. — Chromoxyd, die schwefelsauren alkalischen Erden, die Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, Kieselsäure und Silicate bleiben unverändert, — Zinnoxyd liefert Zinnsulfid-Schwefelnatrium.

Zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so erhält man sonach in Lösung: Zinnsulfid-Schwefelnatrium, Chlor-, Brom-, Jod-, und Rhodannatrium. Aus einem Theil der Lösung fällt man das Zinnsulfid durch verdünnte Schwefelsäure und weist die Halogene im Filtrate nach, den Rest prüft man auf Rhodan, nachdem man durch Erhitzen mit Salzsäure das Schwefelnatrium zersetzt hat. Aus dem in Wasser unlöslichen Rückstand zieht kochende verdünnte Salpetersäure Silber, Blei, Eisen und vielleicht Spuren von Chromoxyd aus, während in dem in Salpetersäure unlöslichen Rückstande die übrigen Körper dann nach den bekannten Methoden aufzusuchen sind.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Trennung des Morphins vom Strychnin. Rodgers *) hat gefunden, dass die Reaction des Strychnins mit doppelt chromsaurem Kali durch die Anwesenheit von Morphin verdeckt werden kann. Man trennt sonach beide Basen leicht durch Behandlung mit Chloroform oder Benzin. Das Strychnin wird von beiden mit gleicher Leichtigkeit aufgenommen, während das Morphin nicht gelöst wird.

Ueber einige neue Reagentien auf Alkaloide. Dragendorff**) bezeichnet die von Schneider***) dargestellte Verbindung, Jodwismuth-

*) Journ. de Pharm. et de Chimie 1866, p. 288; siehe auch Reese, diese Zeitschrift Bd. I, p. 399.

**) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 5, p. 82.

***) Pogg. Annal. Bd. 99, p. 470.

Jodkalium, als ein sehr empfindliches Reagens für Alkaloïde. Eine concentrirte Lösung der genannten Verbindung in Wasser, die überschüssiges Jodkalium enthält, lässt sich lange Zeit ohne Veränderung aufbewahren, verdünnte Lösungen zersetzen sich allmählich unter Abscheidung von orangegelben Flocken. Erstere, die concentrirte Lösung, hat eine Orange-Farbe und trübt sich nicht, wenn sie mit Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden, verdünnt wird. (Auf 10 CC. Wasser 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und auf diese Mischung 1 — 2 Tropfen des Reagens.) In Lösungen von Strychnin, Brucin, Morphin, Curarin, Narcotin, Codeïn, Thebain, Hyoscyamin, Atropin, Aconitin, Chinin, Cinchonin, Chinidin, Coniin, Nicotin, Delphinin, Chelidonin, Caffein, Berberin, Bebeerin, Physostigmin, Piperin und Colchicin — 1 Milligrm. auf 10 CC. Wasser und 5 Tropfen conc. Schwefelsäure — bringt dagegen die bezeichnete Lösung des Reagens fast momentan einen flockigen Niederschlag hervor, der die Farbe des gefällten Schwefelantimons besitzt. Veratrin gibt nur eine sehr schwache Trübung; Solanin, Digitalin, Papaverin, Narceïn und Theobromin geben kaum eine Trübung. Ammonsalze, Kali- und Natronsalze werden bei Gegenwart von freier Säure nicht gefällt, ebensowenig Asparagin, Hippursäure, Harnstoff, Alloxan, Kreatin, Kreatinin, Propylamin, Glycocoll und Meconin. — Der Niederschlag der erstgenannten Alkaloïde ballt beim Erhitzen etwas zusammen, bei länger fortgesetztem Kochen löst er sich, die Lösung scheidet beim Erkalten wieder einen Theil der Verbindung ab. Kein einziges Alkaloïd gibt einen krystallinischen oder krystallinisch werdenden Niederschlag. Man kann das Alkaloïd aus dem Präparat wiedergewinnen, wenn man dasselbe mit überschüssigem verdünntem Ammon oder auch Kali-, Natron- oder Sodalösung zersetzt und die weisslich gewordene Flüssigkeit mit Benzin, Amylalkohol oder Aether schüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleiben die meisten Alkaloïde in einer Form zurück, dass ihre charakteristischen Reactionen angestellt werden können. Selbstverständlich wird das Alkaloïd um so reiner wiedergewonnen, je schneller man den Wismuthniederschlag zerlegt, da im Laufe der Zeit secundäre Zersetzungen durch das immerhin nur lose gebundene Jod nicht vermieden werden können. — Das Jodwismuth-Jodkalium reiht sich demnach den Gruppenreagentien für Alkaloïde, den Combinationen der Phosphorsäure mit Molybdän-, Wolfram und Antimonsäure, dem Jodquecksilber-Jodkalium etc. an. An Empfindlichkeit steht das neue Reagens den genannten mindestens nicht nach. Beim Strychnin erfolgte schwache Trübung noch in Lösungen von $^1/_{50000}$ Grm. auf 10 CC.; $^1/_{25000}$ Grm. gab deut-

liche Trübung. Bei Brucin $^1/_{25000}$ Grm. schwache Trübung, $^1/_{10000}$ Grm. flockigen Niederschlag; bei Atropin $^1/_{16000}$ schwache Trübung, $^1/_{10000}$ flockigen Niederschlag; bei Morphin $^1/_{5000}$ Grm. schwache Trübung, $^1/_{2500}$ Grm. geringen Niederschlag; bei Chinin schon $^1/_{50000}$ Grm. auf 10 CC. starke Trübung. Um Irrthümern vorzubeugen ist es durchaus noch erforderlich, dass etwas freie Schwefelsäure in der zu prüfenden Lösung vorhanden ist, jedoch ist auch wieder das angedeutete Verhältniss von Säure zum Volum der Flüssigkeit möglichst sorgfältig einzuhalten. Gegenwart grösserer Mengen Alkohol, Aether und ähnlicher Substanzen ist zu vermeiden.

Der von Schneider angegebene Weg zur Darstellung von Jodwismuth durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 32 Theilen Wismuthsulfuret und 41,5 Theilen Jod gestattet grössere Mengen mit Leichtigkeit zu bereiten. Dragendorff führte das Erhitzen in einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre aus, die an einem Ende zugeschmolzen war und mit dem anderen in eine kalt gehaltene tubulirte Vorlage mündete. In dem Tubulus der Vorlage war ein kurzes offenes Glasrohr eingesetzt. Das in der Vorlage condensirte Jodwismuth wurde später herausgenommen, noch einmal sublimirt, dann verrieben und mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium in Wasser so lange erhitzt, als noch etwas aufgenommen wurde. Die noch warme Lösung wurde von dem ungelösten Jodwismuth abgegossen, mit dem gleichen Volum einer concentrirten wässerigen Jodkaliumlösung gemischt und die so gewonnene Flüssigkeit zu den Versuchen verwendet.

Eine Lösung von dreifach Jodantimon in überschüssiger Jodkaliumsolution gab als Reagens auf Alkaloïde kein befriedigendes Resultat.

Iridiumchlorid-Chlorammonium ($IrCl_2, 2\,NH_4Cl$). Frisch bereitete wässerige Lösungen geben mit schwefelsaurer Strychninlösung von der oben angedeuteten Concentration sogleich eine dunkelbraune Trübung, die nach einigem Schütteln zu verschwinden scheint, bald aber durch den schönen krystallinischen Niederschlag (unter dem Mikroskop schiefe vierseitige Pyramiden) einer Strychninverbindung ersetzt wird. Brucin gibt unter denselben Umständen ebenfalls Krystalle. Atropin gibt keinen Niederschlag.

Iridiumsesquichlorid-Chlorammonium ($Ir_2Cl_3, 3\,NH_4Cl$) gibt sowohl in den schwefelsauren wie neutralen Lösungen des Strychnins und Brucins weisse Niederschläge, die sich beim Kochen lösen, beim Erkalten theilweise (namentlich beim Brucin) wieder ausscheiden. Atropin reagirt nicht.

Rhodiumchlorid-Chlorkalium (Rh_2Cl_3, 3KCl) reagirt ähnlich, doch scheidet sich der Brucinniederschlag beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch aus.

Qualitative Erkennung der wichtigsten alkaloïdischen Gifte. Um die häufig sich widersprechenden Angaben verschiedener Chemiker zu beseitigen, hat Kletzinsky *) die Reactionen der wichtigsten Alkaloïde neuerdings geprüft und seine Resultate in der unten folgenden Tabelle zusammengestellt. Unter Thalleiochinprobe ist die Reaction der salzsauren Lösung mit Chlorkalk und Ammon, unter Rufiochinprobe die Reaction in salzsaurer Lösung mit Chlorkalk, rothem Blutlaugensalz und Ammon gemeint. Aconitin und Hyoscyamin bieten fast gar keine stichhaltigen Reactionen; der sicherste Weg ist offenbar der, die krystallinische Chlorgoldfällung des salzsauren Alkaloïds darzustellen und das Golddoppelsalz zu analysiren. Wiegt der nach dem Glühen von 1 Grm. rückständige Goldmohr an 0,22 Grm., so spricht dieses für Aconitin, steigt aber der Goldgehalt über 0,34 Grm., so spricht diess für Hyoscyamin.

Bei jedem Alkaloïde sind die Formeln und Aequivalente angegeben, ebenso die Procente von Gold- und Platinmohr, welche die trocknen Platin- und Goldchloridverbindungen der salzsauren Alkaloïde beim Glühen hinterlassen. Diese Angabe fehlt nur beim Solanin, welches keine gut charakterisirte Verbindung eingeht. Versetzt man eine Solaninlösung mit so viel Ammon, dass bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Natronlauge in der klaren Flüssigkeit keinerlei Fällung entstehen kann, so sieht man die Mischung nach kurzer Zeit gelatiniren, eine Erscheinung, die nach Kletzinsky ziemlich charakteristisch für das Solanin sein soll. — Kletzinsky erwähnt ferner das Verhalten des Nicotins gegen Chromsäure. Giesst man nämlich auf möglichst trockne und reine Chromsäure wasserfreies Nicotin, so verglimmt die Chromsäure unter hellem Funkensprühen zu Chromoxyd, während ein schwerer Dampf aufsteigt, welcher vollkommen den Geruch des Nicotianins oder Tabakcamphers besitzt.

Die salzsaure Lösung des Alkaloïds ist:

I. Durch Natronlauge permanent fällbar:

A. durch Ammon permanent fällbar:

*) Mittheilungen aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie 1865.

1) **durch Platinchlorid permanent fällbar:**

a. **durch englische Schwefelsäure in roth oder braun verfärbt.**

Die salzsaure Lösung mit Ammon und überschüssigem Aether geschüttelt erscheint:

1. trübe — **Bebeerin.** $C_{38}H_{21}NO_6$
   Aeq. = 311.
   19 Proc. Platin.

2. in zwei klaren Schichten:
   die salzsaure Lösung wird durch doppelt-kohlensaures Natron gefällt:
   Narcotin. $C_{46}H_{25}NO_{14}$
   Aeq. = 427.
   15,6 Proc. Platin.

   nicht gefällt:
   fluorisirt mit HO, SO_3 purpurgelb
   Veratrin. $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$
   Aeq. = 592.
   30,8 Proc. Gold.

   fluorisirt mit HO, SO_3 braungrün
   Delphinin. $C_{27}H_{16}NO_2$
   Aeq. = 208 oder 416.
   35,8 Proc. Gold.

b. **durch englische Schwefelsäure unverfärbt:**

Die Thalleio- oder Rufiochinprobe reagirt:

α. positiv: **Chinin.** $C_{40}H_{24}N_2O_4$
   Aeq. = 324.
   26,8 Proc. Gold.

β. negativ:
   die salzsaure Lösung mit Ammon und Aether geschüttelt:
   wird klar: **Emetin.** $C_{37}H_{27}NO_{10}$
   Aeq. = 329.
   29,34 Proc. Gold.
   bleibt trübe: **Cinchonin.** $C_{40}H_{24}N_2O_2$
   Aeq. = 308.
   26,7 Proc. Platin.

2) **Durch Platinchlorid nicht fällbar:**

durch $AuCl_3$ in salzsaurer Lösung gelbe krystallinische Fällung; das Alkaloïd ist:

a. nicht flüchtig (siehe Goldprocente):

Aconitin. $C_{60}H_{47}NO_{14}$
Aeq. = 533.
22,2 Proc. Gold.

b. sublimirbar (siehe Goldprocente):

Hyoscyamin. $C_{30}H_{17}NO_{2}$
Aeq. = 227.
34,6 Proc. Gold.

B. Durch Ammon transitorisch fällbar:

durch concentrirte Salpetersäure verfärbt:

1) höchstens blassgelb:

durch HO, SO_3 und Oxydationsmittel (MnO_2, PbO_2, CrO_3)

blau, violett, purpur — Strychnin. $C_{42}H_{22}N_{2}O_{4}$
Aeq. = 334.
18,3 Proc. Platin.

2) orange bis blutroth oder blutbraun:

diese rothe Probe wird durch Zinnchlorür

1. nicht verfärbt — Colchicin. $C_{35}H_{22}NO_{11}$
Aeq. = 320 oder 640.
29,74 Proc. Gold.

2. violett — Brucin. $C_{46}H_{26}N_{2}O_{8}$
Aeq. = 394.
16,4 Proc. Platin.

II. Durch Natronlauge nicht oder bloss transitorisch fällbar:

A. durch jodsaures Amylum gebläut:

durch Eisenchlorid blaue bis grünblaue Färbung:

Morphin. $C_{34}H_{19}NO_{6}$
Aeq. = 285.
20,1 Proc. Platin.

B. durch jodsaures Amylum nicht gebläut:

mit Schwefelsäure erwärmt:

1. Jasmingeruch.

Erweitert enorm die Pupille — Atropin. $C_{34}H_{23}NO_{6}$
Aeq. = 289.
31,2 Proc. Gold.

2. kein Jasmingeruch.

In salzsaurer Lösung Seide und Schafwolle

a. ächt gelb färbend — Berberin. $C_{42}H_{19}NO_{10}$
Aeq. = 365.
17,3 Proc. Platin.

b. nicht färbend
die ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Natronlauge versetzt:

α. gelatinirt nicht — Codeïn. $C_{36}H_{21}NO_6$ Aeq. = 299. 19,5 Proc. Platin.

β. gelatinirt — Solanin. $C_{43}H_{35}NO_{14}$ Aeq. = 413.

Die giftigen Pflanzenalkaloïde und deren Diagnostik auf mikroskopischem Wege. A. Erhard sen. *) hat in ähnlicher Weise, wie früher schon Helwig **), die verschiedenen Alkaloïde und ihre Verbindungen einer gründlichen mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Die mit vielen Abbildungen ausgestattete Arbeit erlaubt keinen Auszug, daher wir uns begnügen, hier darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Unterscheidungsmittel zwischen Rohr- und Traubenzucker. Nach Untersuchungen von J. Nicklès ***) ist der Zweifach-Chlorkohlenstoff, welcher durch Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mit Chlor und Wasserdampf erhalten wird, zur Unterscheidung zwischen Trauben- und Rohrzucker ein geeignetes Mittel. Setzt man Rohrzucker mit diesem Chlorkohlenstoff längere Zeit einer höheren Temperatur (nahezu 100° C.) aus, so wird der Zucker zunächst an einzelnen Stellen braun, bis schliesslich die ganze Masse ein theerartiges Ansehen bekommt. Traubenzucker in gleicher Weise mit Chlorkohlenstoff behandelt, verändert sich selbst nach längerer Einwirkung nicht.

Ueber die specifische Drehung des Traubenzuckers. Hoppe-Seyler †) stellte zur genaueren Prüfung der specifischen Drehung des reinen Traubenzuckers eine Lösung von 36,2744 Grm. wasserfreien, farblosen und aschefreien Harnzuckers, der 10- bis 12mal aus Alkohol umkrystallisirt war, in der Weise her, dass der Zucker zunächst in weniger Wasser gelöst, einige Zeit im Wasserbade digerirt und dann die Lösung auf 100 CC. verdünnt wurde. Das spec. Gew. dieser

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 25, Heft 3, 4, 5, 6; Bd. 26, Heft 1, 3 etc.
**) Helwig, das Mikroskop in der Toxikologie, Mainz 1865.
***) Compt. rend. T. 61, p. 1053.
†) Medicinisch-chemische Untersuchungen Heft 1, p. 163.

Lösung, bei 18,8° bestimmt, betrug 1,13602. Die Lösung wurde nach der im Wesentlichen von Brok *) zuerst angewendeten Methode auf ihre Circumpolarisation untersucht, indem ein 200 Millim. langes Rohr, mit der Zuckerlösung gefüllt, zwischen die Nicols eingelegt wurde. Es wurden folgende Werthe für die einzelnen Spectrallinien erhalten:

C.	D.	E.	b.	F.
30°,8	38°,8	49°,3	51°,6	59° (?),

woraus sich die spec. Drehungen berechnen:

C.	D.	E.	b.	F.
42°,45	53°,45	67°,9	71°,8	81°,3 (?).

Da die Drehung, welche für die Linie D gefunden wird, stets, so genau wie möglich, mit den Drehungen übereinstimmt, welche man bei Lampenlicht mittelst der Uebergangsfarbe bestimmt, und welcher Biot das Zeichen j beigefügt hat, so ergibt die obige Bestimmung ziemlich genaue Uebereinstimmung mit der spec. Drehung, welche Mitscherlich für den Traubenzucker angegeben, während sie bedeutend von dem Werthe abweicht, welcher für trocknen Zucker von Berthelot angegeben ist, nämlich + 56°. Sicherlich hat der von Berthelot untersuchte Zucker etwas Dextrin enthalten, da es nach Hoppe-Seyler durchaus nicht gelingt, Dextrin vom Traubenzucker mit absolutem Alkohol vollständig zu trennen. Auch letzterer löst etwas Dextrin und der so erhaltene Zucker zeigt dann natürlich eine zu hohe spec. Drehung.

Nach diesen Bestimmungen von Hoppe-Seyler ist also in alle Berechnungen des Traubenzuckergehaltes, wenn dieser durch Circumpolarisation bestimmt werden soll, der Werth für denselben (a) j = 53°,5 aufzunehmen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Ueber die Reduction der Stickoxyde durch metallisches Kupfer bei der Elementaranalyse. Vor mehreren Jahren machte Frankland **) darauf aufmerksam, dass bei der Bestimmung des Stickstoffs

*) Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologisch-chemischen Analyse 2. Aufl., p. 26.

**) Phil. Transact. 147, p. 63.

nach Dumas' Methode immer etwas Stickstoff als Stickoxyd entweicht, gleichviel wie viel Kupfer man zur Reduction vorlegt. Diese Bestimmungen wurden damals mit einem gewöhnlichen Kohlenofen ausgeführt und da möglicher Weise dabei die Temperatur nicht hoch genug war, so stellte W. Thorp *) unter Frankland's Leitung eine neue Versuchsreihe mit einem Hofmann'schen Verbrennungsofen an. Gemische von Stickoxydgas mit dem doppelten Volum Kohlensäure wurden über stark oder schwach glühendes metallisches Kupfer, rasch oder langsam, mit oder ohne Beimischung von Wasserdämpfen geleitet. Es ergab sich, dass bei mässiger Geschwindigkeit und möglichst hoher Temperatur bei Dumas' Methode sämmtliches Stickoxyd zerlegt wird, mithin die ganze Menge Stickstoff als solcher erhalten wird. Bei Gegenwart von sehr viel Wasserdampf kann man sich jedoch auf eine vollständige Reduction des Stickoxyd's mit Sicherheit nicht verlassen, allein die Quantität, welche sich der Reduction entzieht, ist immer sehr gering, so dass selbst bei Körpern mit einem Gehalt von 20 Proc. Stickstoff der dadurch entstehende Fehler höchstens 0,75 Proc. beträgt.

Quantitative Bestimmung des Stickstoffs von Wheeler **). Die auf Taf. II. Heft 2 dieser Zeitschrift gelieferte Abbildung des von Wheeler benutzten aus Journ. f. prakt. Chem. entnommenen Apparates enthält einige Unrichtigkeiten, auf welche die Redaction von dem Verfasser aufmerksam gemacht wurde. Wir lassen die berichtigte Zeichnung auf Taf. III. Fig. II dieses Heftes folgen, welche ohne weitere Beschreibung leicht verständlich ist.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Quantitative Bestimmung des Farbstoffs im Blute durch das Spectrum. Bisher bestimmte man den Gehalt des Blutes an Hämoglobin (Hämatokrystallin, Hämatoglobulin) entweder durch Bestimmung des Eisens im Blute oder durch die Intensität der Farbe nach der Verdünnung mit Wasser. W. Preyer ***) bringt dazu jetzt den Spectralapparat in Vorschlag. — Um durch Bestimmung des Eisens den Gehalt des Blutes an Hämoglobin zu finden, wird in einer abgewogenen oder abgemessenen Blutmenge das Eisen durch Titrirung in der Asche be-

*) Chem. Soc. J. 4, p. 359; Zeitschr. f. Chem. 9, p. 606.

**) Diese Zeitschrift Bd. 5, p. 261.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 140, p. 187.

stimmt *), und da das krystallisirte, bei 100° getrocknete Hämoglobin übereinstimmend einen Gehalt von 0,42 Proc. Eisen ergab, so ist, wenn m das gefundene metallische Eisen in Procenten bedeutet, der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin $= \frac{100 \cdot m}{0,42}$. — Diese Methode dauert lange und ist namentlich desshalb nicht zu empfehlen, weil bei der geringen Menge des im Blute vorhandenen Eisens schon ein kleiner Fehler in der Bestimmung desselben einen grossen Fehler in der Bestimmung des Hämoglobins bedingt. Es ist ferner nicht mit Sicherheit erwiesen, dass ausser dem Hämoglobin keine weitere Eisenverbindung im Blute vorkommt. Möglich ist endlich, dass der Eisengehalt des Hämoglobins verschiedener Thierarten verschieden ist; in letzterem Falle würde dann für jede Thierart der Divisor 0,42 ein anderer werden. Von dieser nicht sehr wahrscheinlichen Möglichkeit absehend hat Preyer aus den vorliegenden Bestimmungen des Bluteisens das Hämoglobin unter der Voraussetzung, dass es die einzige Eisenverbindung des Blutes ist, berechnet und für 100 Grm. Blut folgende Werthe erhalten:

	Eisen.	Hämoglobin.
Mensch	0,049—0,063	11,66—15,00
Hund	0,04137—0,05831	9,85—13,88
Katze	0,0427	10,17
Rind	0,048—0,0547	11,43—13,02
Hammel	0,04697—0,02366 (krank)	11,18—5,63
Ziege	0,03283	7,82
Pferd	0,04879	11,62
Schwein	0,0506—0,0595	12,05—14,17
Haushuhn	0,0357—0,05355	8,50—12,75
Truthahn	0,0333—0,03976	7,93 —9,47
Hausente	0,0344—0,342	8,17—8,14
Gans	0,0358—0,05684	8,52—13,53
Frosch	0,0425	10,12.

Die Eisenbestimmungen stammen von Pelouze, Nasse, v. Denis und Richardson her.

Ein Fehler von 0,001 Proc. in der Eisenbestimmung bedingt in den Hämoglobinbestimmungen einen Fehler von 1/4 Proc.

Um aus der Intensität der Farbe des mit Wasser verdünnten Blutes den Hämoglobingehalt zu finden, braucht man 1) eine Hämo-

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 261.

globinlösung von bekannter Concentration; 2) zwei Hämatinometer und Messröhren. In das eine Hämatinometer (ein Glasgefäss mit planparallelen Wandungen, die 1 Cm. von einander abstehen) wird die verdünnte Hämoglobinlösung von bekanntem Gehalt gebracht, in das andere eine kleine abgemessene Menge einer aus einem bekannten Volum Blut und einem bekannten Volumen Wasser bestehenden Blutlösung. Letztere wird nun so lange mit Wasser verdünnt, bis die Farbe der Mischung genau dieselbe ist wie die der Hämoglobinlösung. Da man auf diese Weise findet, wie viel Wasser w die abgewogene Blutmenge b erfordert, um der Hämoglobinlösung von K Proc. Hämoglobin in der Farbe gleich zu kommen, so hat man den Procentgehalt x des Blutes an Hämoglobin: $x = \frac{K(b+w)}{b}$. Abgesehen davon, dass sich eine normale Hämoglobinlösung nicht lange hält und die Darstellung des reinen Hämoglobins zeitraubend ist, so ist doch nicht jedes Auge für höchst feine Farbenunterschiede, wie sie hier verlangt werden, empfindlich genug. Dieser letzte Einwand wird auch dann nicht beseitigt, wenn man nach Hoppe's Vorschlag das Hämoglobin durch Erwärmen mit Essigsäure und Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge in Hämatin verwandelt und die so erhaltene Lösung nach dem Verdünnen mit einer allerdings haltbaren Normalhämatinlösung vergleicht. Operirt man genau wie oben angegeben, so findet man den Gehalt an Hämatin $= \frac{K(b+w)}{b}$ Proc. Da aber das Hämatin 8,95 Proc. Eisen enthält, so entspricht $\frac{0,42}{8,95}$ Hämatin 1 Hämoglobin und der Procentgehalt des Blutes an Hämoglobin ist $= 21,31 \frac{K(b+w)}{b}$. Allein die Schwierigkeit der Farbenvergleichung bleibt; geht ferner bei der angegebenen Behandlung sämmtliches Hämoglobin in Hämatin über und hat das Hämoglobin jeder Blutart denselben Eisengehalt?

Da also die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins unzuverlässig sind und zum Theil auf unbewiesenen Voraussetzungen beruhen, so versuchte Preyer eine andere Methode, die darauf beruht, dass concentrirte Hämoglobinlösungen in einer gewissen Flüssigkeitsschicht auch für starke Beleuchtung für alle Strahlen, mit Ausnahme der rothen, undurchgängig sind, während weniger concentrirte Lösungen in derselben Schicht neben Roth und Orange namentlich einen Theil des Grün unabsorbirt lassen.

Verdünnt man daher eine abgemessene Blutmenge vor dem Spalt des Spectralapparates so lange mit Wasser, bis im Spectrum Grün auftritt, so kann man, wenn ein für allemal der Gehalt einer Hämoglobinlösung, die gerade Grün unter denselben Bedingungen durchlässt, bestimmt worden ist, mit Leichtigkeit den Procentgehalt jedes Blutes an Hämoglobin finden. Ist K der Gehalt der Hämoglobinlösung, w das zugesetzte Wasservolum, b das abgemessene Blutvolum, so ist der Procentgehalt x des Blutes an Hämoglobin:

$$x = \frac{K(w + b)}{b}$$

oder wenn b = 0,500 CC. ist: $x = K(1 + 2w)$.

An Apparaten bedarf man:

1. Einen Bunsen'schen Spectralapparat ohne Scala.

2. Eine fein graduirte, genau calibrirte Bürette und ebensolche Pipette, welche in $^1/_{100}$ CC. getheilt sind oder wenigstens $^1/_{100}$ mit Sicherheit zu schätzen gestatten.

3. Eine constante Lichtquelle.

Ausserdem muss ein für allemal K experimentell bestimmt werden. Man stellt zu diesem Zweck aus noch feuchtem, umkrystallisirtem Hämoglobin eine Lösung dar, die für einen bestimmten Spectralapparat, eine bestimmte Lichtquelle, eine bestimmte unveränderliche Flüssigkeitsschicht (1 CC.), eine bestimmte unveränderliche Entfernung von der stets gleich grossen Spalte, im Spectrum gerade Grün (zwischen den Frauenhofer'schen Linien *E* und *F* in der Gegend von *b*) auftreten lässt, so zwar, dass durch die geringste Erhöhung der Concentration dieses Grün ausgelöscht wird und durch die geringste Verminderung derselben der grüne Streifen an Intensität und Breite gewinnt. Preyer verdünnte anfangs so lange bis die beiden bekannten Absorptionsstreifen des Hämoglobins getrennt erschienen, allein als Indicator fällt das erste Auftreten von Grün in dem vorher ganz dunkelen Theil des Spectrums mehr in die Augen.

Ist K durch Trocknen der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum, Trocknen bei 100° und Wägen des Rückstandes genau bestimmt (nach Preyer K = 0,8 Proc.), so hat man nur dafür zu sorgen, dass bei jedem einzelnen Versuch Nichts verändert wird. Die durchstrahlte Flüssigkeitsschicht, die Weite des Spaltes, die Entfernung der unveränderlichen Lichtquelle und des Hämatinometers von der Spalte, die Stellung des Prisma's müssen constant bei jedem Versuche sich gleich bleiben. Statt Sonnenlicht benutzte Preyer eine constant brennende Petroleumlampe bei Abschluss des Tageslichts. Das Verfahren ist nun folgendes:

Mit einer in $^1/_{100}$ CC. getheilten Pipette (Geissler in Bonn liefert dieselbe) die noch 0,001 CC. zu schätzen erlaubt, da der Abstand eines Theilstrichs vom anderen 3,5 Mm. beträgt, wird eine geringe Menge anhaltend mit Luft geschüttelten und geschlagenen frischen Blutes abgemessen und in ein Hämatinometer gebracht, dessen planparallele Wände 1 Cm. von einander abstehen. Hierauf lässt man aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette, welche $^1/_{100}$ zu schätzen gestattet, so lange destillirtes Wasser unter Umrühren mit einem Glasstäbchen zutröpfeln, bis ausser dem sehr bald nach dem Verdünnen sichtbar werdenden Roth im Spectrum auch Grün auftritt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das verbrauchte Wasservolum abgelesen und, wie angegeben, mit dem früher ein für allemal bestimmten K und mit dem durch Messung bekannten Blutvolumen der Procentgehalt an Hämoglobin gefunden. Die Methode ist genau und verlangt wenig Zeit zur Ausführung. Ein Fehler könnte möglicherweise dadurch entstehen, dass nicht sämmtliches Hämoglobin zu Oxyhämoglobin oxydirt worden wäre. Alle Erfahrungen aber sprechen dafür, dass allein durch das Schlagen des Blutes an der Luft das Hämoglobin mit Sauerstoff gesättigt wird und selbst wenn diess nicht der Fall wäre, ist es noch fraglich ob ein Fehler dadurch eingeführt würde, denn auch das sauerstofffreie Hämoglobin lässt die grünen Strahlen von der Brechbarkeit der Linie *b* unter den gegebenen Bedingungen unabsorbirt durch. Uebrigens kann man sich durch Sättigen des Blutes mit Kohlenoxydgas ganz sicher stellen, was schon desshalb rathsam ist, weil sich Kohlenoxydblut länger unzersetzt hält als mit Sauerstoff gesättigtes Blut, somit nicht sofortige Untersuchung erheischt. Vorsichtsmaassregeln sind nur wenige zu beobachten. Das Blut darf natürlich mit keinem feuchten Gegenstande in Berührung kommen und muss gegen Verdunsten geschützt werden. Es muss ferner vor dem Abmessen gehörig gemischt werden, damit die Luft hinzutreten kann und die Blutkörperchen sich nicht senken. Beim Zulassen des Wassers muss gründlich umgerührt werden, damit die Blutzellen sich vollständig lösen und die Mischung durchaus homogen und durchsichtig wird. Endlich darf das Blut zur Entfernung des Fibrins nicht colirt oder filtrirt werden, denn das Fibrin hält bedeutende Mengen von Blutzellen zurück. Der Fehler kann leicht 1 Proc. übersteigen. Das Hämatinometer muss vor jedesmaligem Gebrauch selbstverständlich getrocknet werden; die Pipette wird mit dem zu untersuchenden Blute ausgespült.

Preyer fand in 100 CC. Blut vom

Hund	13,12—13,46	Proc.	Hämoglobin.
Hammel	11,11—11,53	»	»
Ochse	13,33—13,95	»	»
Kalb	10,11—10,64	»	»
Schwein	14,03—14,80	»	»
Ratte	8,68 — 9,02	»	»
Hahn	9,00 — 9,92	»	»
Ente	9,16 — 9,42	»	»

Stellt man die nach verschiedenen Methoden mit dem Blute derselben Thierart erhaltenen Werthe zusammen, so ergibt sich:

Hundeblut:					
Aus dem Eisen	13,8	Grm.	in	100	Grm.
Nach der Färbemethode	13,8	»	»	»	»
Durch das Spectrum	13,3	»	»	»	CC.
Hammelblut:					
Aus dem Eisen	11,2	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	11,2	»	»	»	CC.
Ochsenblut:					
Aus dem Eisen	11,4—13,0	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	13,6	»	»	»	CC.
Schweineblut:					
Aus dem Eisen	12,0—14,1	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	14,3	»	»	»	CC.
Hahnenblut:					
Aus dem Eisen	8,5(?)—12,7	»	»	»	Grm.
Nach der Färbemethode	11,4	»	»	»	»
Durch das Spectrum	9,0—9,8	»	»	»	CC.
Entenblut:					
Aus dem Eisen	8,1	»	»	»	Grm.
Durch das Spectrum	9,3	»	»	»	CC.

Eine grössere Uebereinstimmung ist nicht wohl zu erwarten, wenn man bedenkt, dass die Menge des Hämoglobins im Blute nicht nur bei verschiedenen Thierarten verschieden ist, sondern auch bei derselben Art nach Alter, Geschlecht, Grösse, Nahrung, Krankheiten etc. etc. variiren kann. Soviel geht aber unzweifelhaft aus Preyer's Versuchen hervor, dass das Hämoglobin die einzige Eisenverbindung des Blutes ist, wenn, was sehr wahrscheinlich, sein Eisengehalt stets 0,42 Proc. beträgt. Somit können die oben aus dem Eisengehalte des Blutes be-

rechneten Werthe für das Hämoglobin von dieser Seite nicht angegriffen werden. Aber auch der andere Fehler, der möglicherweise verschiedene Eisengehalt des Hämoglobins je nach der Thierart, scheint wenig begründet, wenn man erwägt, dass Hoppe in dem Hämoglobin aus Menschenblut, aus Hundeblut und aus Ochsenblut gleichviel Eisen (0,42 Proc.) und in dem aus Gänseblut 0,413 Proc. fand.

Die hier beschriebene Methode ist sicherlich auch für andere Farbstoffe z. B. Anilinroth, Carmin, Indigo etc. anwendbar.

Quantitative Bestimmung der Hippursäure im Blut, Harn etc. Nach den Untersuchungen von Meissner und Shepard*) ist die Bernsteinsäure ein theils so häufig, theils sogar so constant in thierischen Flüssigkeiten vorkommender Bestandtheil, und entsteht so leicht im Organismus aus vielen verschiedenen Stoffen, dass man bei jeder genaueren Untersuchung solcher Flüssigkeiten, besonders Blut und Harn, auf Bernsteinsäure gefasst sein muss. Die Bernsteinsäure aber pflegt sich aus nicht ganz reinen Lösungen häufig in Formen auszuscheiden, die eine gewisse, obwohl nur oberflächliche Aehnlichkeit haben können, sowohl mit gewissen, gleichfalls nicht seltenen Ausscheidungsformen der Hippursäure, als auch mit Benzoësäure, so dass, wo die mikroskopische Diagnose eine Hauptsache ausmacht, eine Verwechselung dieser Säuren nicht unmöglich sein dürfte und zwar um so eher als auch bei einigen anderen Proben auf Hippursäure, wenn man es nicht mit ganz reinen Substanzen zu thun hat, die Bernsteinsäure zu Täuschungen Veranlassung geben könnte. Die Verf. zweifeln sogar nicht daran, dass die von Robin und Verdeil auf Pl. XIX ihres Atlas unter Fig. 2 abgebildeten und mit (?) als Hippursäure aus Schweinsharn bezeichneten Krystalle Bernsteinsäure waren. Ebenso sind wahrscheinlich die daselbst Pl. XLIV unter Fig. 1 abgebildeten Krystalle zum Theil Bernsteinsäure. Unzweifelhaft sind die auf derselben Tafel Fig. 2 abgebildeten Krystalle (sel particulier de l'urine de chien) bernsteinsaures Natron, welches sich jedoch beiläufig nur selten in dieser Form ausscheidet. — Desshalb ist es von grosser Wichtigkeit, dass man bei der Untersuchung thierischer Flüssigkeiten die Bernsteinsäure auf völlig sichere Weise getrennt halten kann von Hippursäure und Benzoësäure. Diess beruht auf dem Umstande, dass diejenigen Salze der Bernsteinsäure, welche in thierischen Flüssigkeiten vorkommen können, das Kali-

*) Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure etc. Hannover 1866.

Natron und Kalksalz, in starkem Alkohol unlöslich, die entsprechenden Salzen der Hippur- und Benzoësäure hingegen darin löslich sind. Bernsteinsaures Kali und bernsteinsaures Natron, die in Wasser sehr leicht löslich sind, werden gerade aus thierischen Flüssigkeiten, wie es scheint, noch leichter als aus ganz reinen Flüssigkeiten durch absoluten Alkohol gefällt. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten werden demnach (nach vorausgehender möglichster Entfernung anderer Bestandtheile, wie es der einzelne Fall verlangt) möglichst neutral, jedenfalls eher schwach alkalisch, als sauer eingedampft, aber nicht zur Trockne, denn es ist nach Meissner's und Shepard's Erfahrungen bei weitem vorzuziehen, die Behandlung mit Alkohol als eine Fällung anzuwenden, anstatt als Extraction. Man dampft zur Syrupconsistenz, oder beim Harn bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt die noch heisse Flüssigkeit sofort mit soviel absolutem Alkohol, dass ein weiterer Zusatz keine Trübung der Lösung mehr bewirkt, lässt erkalten und filtrirt darauf. Man kann dann ganz sicher darauf rechnen, dass man die etwa vorhandene Hippur- und Benzoësäure vollständig in der alkoholischen Lösung hat, dagegen die Bernsteinsäure ausschliesslich in dem gut mit absolutem Alkohol ausgewaschenen und abgepressten Niederschlage. Es ist durchaus nöthig, den besten absoluten Alkohol anzuwenden und denselben nicht zu sparen. Sobald die mit Alkohol zu behandelnde Flüssigkeit sauer ist, freie Bernsteinsäure enthält, so geht diese natürlich mit in den Alkohol über, und die in Rede stehenden Säuren im freien Zustande von einander zu trennen, ist bei den bekannten Löslichkeitsverhältnissen derselben nicht leicht ausführbar. — Zur Auffindung der Bernsteinsäure behandelt man darauf die durch den absoluten Alkohol gefällte Salzmasse genau nach der hierzu früher von Meissner und Jolly*) gegebenen Methode. Zur Abscheidung der Hippursäure aber verdampft man die alkoholische Lösung zuletzt in einem Kolben im Wasserbade bis sämmtlicher Alkohol und sämmtliches Wasser entfernt sind. Man hat dann einen braunen Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese Masse wird noch warm und flüssig mit Aether und einigen Tropfen Salzsäure (welche erst nach dem Zusatz des Aethers zugesetzt werden) unter heftigem Schütteln extrahirt, was zwei- bis dreimal mit neuen Aethermengen zu wiederholen ist. Wenn man nicht vor der Aetherextraction sämmtlichen Alkohol (und das Wasser) möglichst entfernt, so geht leicht etwas Harnstoff in

*) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 502.

das Aetherextract über. Nach dem Verjagen des Aethers, zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur, pflegt die Hippursäure in sehr schönen Krystallen sich auszuscheiden, welche sich recht gut abpressen und farblos erhalten lassen. Nach meinen Prüfungen ist die Methode vortrefflich. Sollte jedoch nach dem Verdunsten des Aethers die Hippursäure schwierig oder gefärbt krystallisiren, so habe ich es zweckmässig gefunden den Rückstand mit Wasser zu verdünnen und mit etwas Kalkmilch zu kochen. Aus dem jetzt farblosen und durch Eindampfen concentrirten Filtrat scheidet sich darauf die Hippursäure, nach Zusatz einer genügenden Menge von Salzsäure, in schönen Krystallen aus.

Ueber die Auffindung und quantitative Bestimmung des Cholesterins und Protagons im Thier- und Pflanzenreich. Hoppe-Seyler*) benutzte dazu die folgende Methode: Die zu untersuchenden Objecte wurden zunächst so lange mit Aether behandelt, als dieser noch etwas aufnahm. Die vereinigten, völlig klar abgegossenen oder filtrirten, von der wässrigen Lösung ganz befreiten Aetherauszüge wurden auf dem Wasserbade durch Destillation vom Aether befreit, die Rückstände getrocknet und gewogen. Ein Theil des Rückstandes oder das Ganze wurde dann mit überschüssiger, klarer, concentrirter alkoholischer Lösung von Aetzkali auf dem Wasserbade mehrere Stunden im Sieden erhalten, endlich der Alkohol verdunstet und der Rückstand in Wasser gelöst, so dass eine dünnflüssige Lösung entstand. Diese wurde mit Aether geschüttelt und nach dem Absitzen und Abgiessen des Aethers noch mehrmals in gleicher Weise mit Aether behandelt. Dieser ätherische Auszug enthält das Cholesterin gewöhnlich fast völlig rein. War es noch nicht rein, so wurde der Rückstand mit verdünnter Kalilauge warm geschüttelt und nochmals nach dem Erkalten die Flüssigheit mit Aether behandelt. Von den Seifen geht nur dann etwas in den Aether über, wenn es an Wasser und Alkali fehlt. Die vom Cholesterin befreite Seifenlösung wurde dann mit Salzsäure stark sauer gemacht und wieder mit mehreren Portionen Aether gewaschen. Die abgegossenen vereinigten Aetherauszüge wurden durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand getrocknet und gewogen. Die saure wässerige Lösung, welche durch Waschen mit Aether von den fetten Säuren befreit war, wurde in einer Platinschale zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Soda und Salpeter gemengt, zum Schmelzen erhitzt, die kohlefreie Schmelze in Wasser gelöst, mit

*) Medicinisch-chemische Untersuchungen Heft I, p. 143.

Salpetersäure übersättigt und nach einiger Zeit, während die Flüssigkeit auf dem Wasserbade digerirte, mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure gefällt und schliesslich die Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt. Aus der gefundenen Phosphorsäure wurde das Protagon berechnet, diess und das Cholesterin von der Quantität des Aetherextractrückstandes subtrahirt, liessen als Rest die Quantität der verseifbaren Fette. Sämmtliche Reagentien müssen selbstverständlich absolut frei von Phosphorsäure sein. Enthält das Aetzkali Phosphorsäure, was nach Hoppe-Seyler häufig vorkommen soll, so bestimmt man diese in einer grösseren Portion der Lösung und verwendet zu der obigen Analyse alsdann abgemessene Mengen. Die fetten Säuren, welche nach der beschriebenen Methode gewonnen wurden, werden entweder im freien Zustande getrocknet und gewogen oder als Natronsalze bestimmt.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

C. D. Braun.

Colorimetrie. Methoden, um die Farbenintensität gefärbter Flüssigkeiten mittelst besonderer Apparate, den sogen. Colorimetern, zu bestimmen, sind in den letzten Jahren verschiedene mitgetheilt worden. Die Wichtigkeit, welche einige dieser Art von quantitativen Bestimmungen für die Praxis bereits erlangt haben, veranlasst mich, bevor ich über eine neue colorimetrische Methode berichte, das Historische über den in Rede stehenden Gegenstand kurz zusammengefasst hier mitzutheilen.

Apparate zur colorimetrischen Analyse sind besonders von Houtton-Labillardière *), Collardeau, Al. Müller **) und

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 27, p. 54; siehe auch Dubrunfaut ebendaselbst Bd. 40, p. 448.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 60, p. 474; ausführlicher ebendaselbst Bd. 66, p. 193, und Dessen Broschüre „Das Complementär-Colorimeter.“ Chemnitz, G. Ernesti. 1854.

F. Dehms *) beschrieben worden. Th. Herapath **) hat ebenfalls einige Mittheilungen darüber gemacht und das Colorimeter angewandt, um damit das Eisen in Pflanzenaschen, das Sulfocyankalium des Speichels und die Blausäure zu bestimmen. Im Jahre 1830 wurde von Keates zuerst in England das Kupfer colorimetrisch bestimmt und diese Methode dann einige Jahre später in Deutschland von Heine ***) eingeführt; erweitert und verbessert wurde dieselbe später von Jacquelin †), v. Hubert ††), Müller †††), Wagmeister *†) und Le Hay **†). Um geringe Mengen von Kupfer in Eisenerzen, Eisen und Stahl zu bestimmen, hat auch Eggertz ***†) ein besonderes colorimetrisches Verfahren mitgetheilt. Al. Müller (a. a. O.) hat ausser Kupfer und Eisen auch Chrom quantitativ bestimmt und später noch umfassende Studien am Complementär-Colorimeter angestellt *††). Während früher besonders auf dem Felde der colorimetrischen Metall- und Farbstoffbestimmungen gearbeitet wurde, lenkten Payen und Andere die Aufmerksamkeit auf die Bestimmung der Farbe von Rohzuckern, Säften und Syrupen aus der Zuckerfabrikation, sowie der entfärbenden Kraft der Kohle, vermittelst der sogen. Decolorimeter **††).

Diese Art von Apparaten, wie ein solcher z. B. von Greiner angefertigt wurde, haben später durch eingehendere Arbeiten C. Stammer's wesentliche Abänderungen erlitten ***††). Letzterer nannte sein Colorimeter Chromoskop.

Die Brauchbarkeit und Zweckmässigkeit dieses Apparates hat später G. Panten *†††) durch besondere Versuche noch festgestellt. Wie man durch colorimetrische Prüfung den Kohlenstoffgehalt des Eisens

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 218 u. 494.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, p. 255 und Bd. 60, p. 242.

***) Bergwfrnd. Bd. I, p. 33; Bd. XVII, p. 405.

†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, p. 174.

††) Berg- u. hüttenm. Ztng. 1849, p. 677 und 1851, p. 804. Siehe auch: Schemnitzer u. Leobener Jahrb. 1865, Bd. 14, p. 187 und Bergwfrnd. Bd. XVII, p. 405.

†††) a. a. O.

*†) Oestr. Zeitschr. 1865, p. 270.

**†) Vergl. diese Zeitschrift Bd. 3, p. 218, 2te Anmerkung.

***†) Berg- u. hüttenm. Ztng. 1862, p. 218.

*††) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 434.

**††) Siehe Payen, Dingl. polyt. Journ. Bd. 27, p. 372.

***††) Dingl. polyt. Journ. Bd. 159, p. 341.

*†††) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 227.

rasch bestimmen kann, hat V. Eggertz *) gezeigt. Der Berichterstatter Stapff in Dingler's polyt. Journ. (Bd. 170, p. 357) sagt über diese Methode, dass zum Behufe der Sortirung des Bessemerstahles und Eisens die Eggertz'sche Kohlenprobe allgemein auf den schwedischen Bessemerstahlhütten angewandt werde; eine genaue, vergleichende Experimentaluntersuchung ist noch nicht hierüber bekannt geworden.

Colorimetrische Kobalt- und Nickelbestimmung. Der Gedanke, geringe Mengen von Kobalt in Mineralien u. s. w. colorimetrisch zu bestimmen, rührt von Lampadius **) her. Derselbe gründete sein approximatives Verfahren auf die rothbraune Färbung, welche Kobaltlösungen bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit annehmen. Bodemann ***) brachte diese Untersuchungsmethode später wieder in Vorschlag, doch hat dieselbe keinen rechten Eingang gefunden. Dass dieselbe auch durchaus keine genauen Resultate liefern kann, geht aus dem Verhalten der ammoniakalischen Kobaltlösungen zum Sauerstoff oder zur Luft hervor. Eine kürzere oder längere Einwirkung derselben verändert wesentlich den Farbenton der Flüssigkeit. Kobaltlösungen ohne Zusatz von Ammoniak mittelst des Complementär-Colorimeters zu prüfen, hat zuerst Al. Müller 1854 und F. Dehms 1864 (a. a. O.) in Anregung gebracht. Neuerdings hat nun Cl. Winkler †) eine colorimetrische Methode vorgeschlagen, um Kobalt und Nickel nebeneinander zu bestimmen, und somit den Gedanken von Müller und Dehms realisirt und weiter ausgeführt. Letzterer hielt zur Bestimmung die schwefelsauren Salze für geeignet, Winkler zieht jedoch die salzsauren und salpetersauren den ersteren vor.

Dass die Farben der Kobaltlösungen complementär sind denen der Nickellösungen hat Maumené ††) zuerst gezeigt und Himly †††) hat dargethan, dass diess auch mit den Chromoxydlösungen der Fall ist.

Die Beobachtung R. Wagner's *†), dass die Farben gleicher Aequivalente von Kobalt und Nickel in gelöstem Zustande sich gegenseitig compensiren, fand Winkler nicht bestätigt, denn eine gemischte Lösung von Kobalt- und Nickelsalz erscheint erst dann ungefärbt,

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 2, p. 433.

**) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 13, p. 385.

***) Bodemann's Probierkunst 2. Aufl., p. 456.

†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, p. 414.

††) Compt. rend. T. 30, p. 209.

†††) Siehe diese Zeitschrift Bd. 3, p. 222.

*†) Journ. f. prakt. Chem, Bd. 61, p. 129.

wenn sie auf einen Gewichtstheil Kobalt drei Gewichtstheile Nickel enthält.

Winkler benutzte zu seinen Bestimmungen ein Müller'sches Colorimeter, welches von F. Hugershoff in Leipzig angefertigt war. Bei diesem Instrumente ist bei sorgfältiger Calibrirung des Objectcylinders die Höhe eines CC. darin enthaltener Flüssigkeit = 2,16 Mm. und die durch den Meniscus hervorgebrachte Depression = 0,3 Mm. Da dem Verf. Glasplatten, deren Farben denjenigen der zu prüfenden Flüssigkeiten genau complementär sind, nicht zu Gebote standen, so benutzte derselbe rothe, beziehungsweise grüne Flüssigkeiten zur Einschaltung; es wurden also Nickellösungen mit Normal-Kobaltlösungen und umgekehrt Kobaltlösungen mit Normal-Nickellösungen gemessen.

Als besondere Regeln für die Ausführung der Kobalt- und Nickelbestimmung gibt der Verf. folgende an:

1. Die zu untersuchende Lösung muss frei von färbenden Verunreinigungen sein. Salzsaure und salpetersaure Lösungen sind schwefelsauren vorzuziehen.

2. Die Concentration der Objectflüssigkeit betrage womöglich nicht unter 0,5 Grm. CoNi auf 100 CC. Flüssigkeit. Für manche Verhältnisse ist diese Verdünnung schon zu gross.

3. Je nach der Concentration der zu untersuchenden Flüssigkeit, nach ihrer Farbenintensität und nach dem Rauminhalt des Objectcylinders hat man das Volumen, oder den Gehalt der die farbige Glasplatte ersetzenden Complementärflüssigkeit zu wählen und zwar so, dass deren Farbe durch die der Objectflüssigkeit stets völlig verdeckt und überwogen wird.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass z. B. in einer kobalthaltigen Nickellösung das dreifache des vorhandenen Kobaltgehaltes vom Nickel schon von vornherein unwirksam gemacht ist, und dass also die Verdünnung der grünen Nickelfärbung nicht allein von der Wassermenge, sondern auch vom anwesenden Kobaltgehalte abhängig ist. Im umgekehrten Maasse beeinträchtigt die Gegenwart von Nickel in Kobaltlösungen deren Farbenintensität.

4. Je grösser die Verdünnung ist, desto schwieriger wird die Beobachtung der Contrastfarbe. Die successive Auffindung führt in solchem Falle leicht zu Täuschungen; dagegen aber leistet die Einlegung einer Contrastscheibe vorzügliche Dienste und gestattet noch unter ziemlich ungünstigen Verhältnissen richtige Ablesung. Die Stärke der zu wählenden Contrastscheibe richtet sich nach der Farbenintensität

der Objectflüssigkeit und muss in geradem Verhältnisse zu deren Verdünnung stehen.

5. Da Kobalt dreimal stärkeres Färbungsvermögen als Nickel besitzt, so hat man bei simultaner Einstellung auf die Contrastfarben darauf zu achten, dass das röthlich gefärbte Feld jederzeit deutlicher, das grünliche aber blässer hervortritt. Die Auffindung des richtigen Punktes erfordert einige Uebung. Als vor der Bestimmung bekannt vorauszusetzen ist der Gehalt der Complementärflüssigkeit an färbendem Metall, ferner das Volumen der Objectflüssigkeit und bei Untersuchung von gleichzeitig Kobalt und Nickel enthaltenden Lösungen das Gesammtgewicht der darin vorhandenen Metalle.

Bestimmung des Kobalts in nickelfreier Lösung. Ist V das Volumen der Objectflüssigkeit, v das nach der Einstellung auf die Contrastfarbe beobachtete Volumen, welches aus der abgelesenen Millimeterzahl auf CC. berechnet worden ist, ferner x die gesuchte Menge Kobalt, und nach obigem Erfahrungssatze $\frac{c}{3}$ Theile Kobalt der Compensationswerth für c Theile Nickel, so hat man die Gleichungen:

$$v : V = \frac{c}{3} : x \text{ oder } x = \frac{Vc}{3v}.$$

Der Verf. hat auf diese Weise zwei Versuche ausgeführt und im einen 100,7 Mgrm. Kobalt statt 100 gefunden, im anderen 142,5 Mgrm. statt 145. Bei letzterem Versuche war die Beobachtung, der starken Verdünnung der Objectflüssigkeit halber, schon schwieriger und sie gelang nur bei Anwendung einer Contrastscheibe von 6 Mm. Stärke.

Bestimmung des Kobalts in nickelhaltiger Lösung. Hierbei muss die rothe Farbe der Kobaltlösung entschieden vorherrschen und darf durch zu grossen Nickelgehalt nicht allzusehr abgeschwächt sein; ausserdem gilt hier das oben (in 5) Bemerkte.

Bedeutet c die in der Complementärflüssigkeit enthaltene Nickelmenge, V das Volumen der im Objectcylinder enthaltenen Kobaltnickellösung, O die in V enthaltene Menge von Kobalt und Nickel, x das gesuchte Kobaltquantum und endlich v das Volumen der Flüssigkeit, welches nach der Einstellung auf die Contrastfarben von der Bodenplatte des Objectcylinders und dem Schlussplättchen des Indexröhrchens abgegränzt wird, und welches sonach gerade die Menge Kobalt $\left(\frac{c}{3}\right)$ enthält, welche durch c entfärbt ist, — so ist

$O - x$ das in der Objectflüssigkeit enthaltene Nickelquantum,

$\frac{O - x}{3}$ die Menge Kobalt, welche durch das in der zu untersuchenden Lösung vorhandene Nickel entfärbt und von vornherein unwirksam gemacht worden ist,

$x - \frac{O - x}{3}$ die Menge Kobalt, welche übrig bleibt und zur eigentlichen Bestimmung gelangt.

Man hat nun:

$$v : V = \frac{c}{3} : x - \frac{O - x}{3} \text{ oder } x = \frac{Vc + Ov}{4v}.$$

Der Verf. theilt vier Versuche mit, wobei das Nickel als schwefelsaures und salpetersaures Salz und als Chlormetall in Lösung war. Im ersteren Falle wurden 195,2 Mgrm. Kobalt statt 190 Mgrm., im zweiten 98,8 Mgrm. statt 100 Mgrm., im dritten und vierten (als Chlormetall) 50,4 Mgrm. Kobalt statt 50 Mgrm. und 99,8 Mgrm. statt 100 Mgrm. gefunden. Der dritte Versuch wurde ferner noch in der Abänderung ausgeführt, dass der Objectflüssigkeit noch eine abgemessene Menge Kobaltchlorürlösung zugefügt wurde. Diesen Zusatz hält der Verf. in den Fällen für räthlich, wobei die Kobaltfärbung der Objectflüssigkeit schwach oder wie bei dem Verhältniss von 1 Co : 3 Ni gar nicht auftritt. Man erreicht auf diese Art eine richtige Gehaltsbestimmung. Nach Abzug der zugesetzten Kobaltmenge wurden 51,1 Mgrm. statt 50 Mgrm. erhalten. Der Gehalt an Nickel bei diesen Versuchen ergab sich aus der Differenz, die specielle Ermittelung desselben geschieht folgendermaassen:

B e s t i m m u n g d e s N i c k e l s i n k o b a l t f r e i e r L ö s u n g. Die Bestimmung des Nickels lässt sich in ganz gleicher Weise vornehmen, wie die des Kobalts. An Stelle der rothen Complementärplatte schaltet man eine Normalkobaltlösung ein. Die Berechnungsweise ist hierbei folgende:

c repräsentire die Menge Nickel, welche in der Complementärflüssigkeit enthalten ist, V das Volumen der Objectflüssigkeit, v das nach der Einstellung auf die Contrastfarben beobachtete Volumen, welches aus der abgelesenen Millimeterzahl auf CC. berechnet worden ist, x die gesuchte Nickelmenge.

Mit Berücksichtigung des oben mitgetheilten Compensationswerthes des Nickels für Kobalt, ergeben sich sonach die Gleichungen:

$$v : V = 3c : x \text{ oder } x = \frac{3Vc}{v}.$$

Beispiele:

1. c = 50 Mgrm. Co als CoO, NO_5 in 5 CC. Flüssigkeit,
   V = 20 CC. NiCl, entsprechend 200 Mgrm. Ni,
   v = 15,1 CC.

$$x = \frac{3\,V\,c}{v} = \frac{3 \,.\, 20 \,.\, 50}{15,1} = 198 \text{ Mgrm. Ni statt 200 Mgrm.}$$

2. c = 25 Mgrm. Co als CoCl zu 2,5 CC. Flüssigkeit gelöst,
   V = 10 CC., enthaltend 100 Mgrm. Ni,
   v = 7,5 CC. Gefunden 100 Mgrm. Ni.

Die Bestimmung des Nickels in kobalthaltiger Lösung ist nur dann empfehlenswerth, wenn der Nickelgehalt sehr stark überwiegend ist. Schon wenn der Kobaltgehalt ein Viertel des zu bestimmenden Nickels beträgt, werden die Farbenerscheinungen matt und ist es dann rathsam, die Objectflüssigkeit durch ein bestimmtes Volumen Normalkobaltlösung roth zu färben, das vorhandene Kobalt colorimetrisch zu bestimmen, und den Nickelgehalt der Objectflüssigkeit aus dem Reste zu bestimmen. Die Contrastscheiben müssen für die Nickelbestimmung stärker gewählt werden, als man sie bei der Untersuchung von Kobaltlösungen anzuwenden pflegt, weil die färbende Kraft des Nickels nur das Drittel von der des Kobalts beträgt. Aus gleichem Grunde ist es vortheilhaft, der Objectflüssigkeit eine grössere Concentration zu geben und mit mindestens einprocentigen Lösungen zu arbeiten.

Die Werthe und die Formeln für die Berechnung sind folgende:

c sei die in der Complementärflüssigkeit enthaltene Kobaltmenge, V das Volumen der Objectflüssigkeit, O die in V enthaltene Nickel-Kobaltmenge, v das Volumen der Flüssigkeit, welches nach der Einstellung auf die Contrastfarben von der Bodenplatte des Objectcylinders und dem Schlussplättchen des Indexröhrchens abgegränzt wird, und welches sonach die Menge Nickel enthält, welche durch c gerade compensirt wird (= 3 c), x die gesuchte Nickelmenge, dann ist:

O — x die in der Objectflüssigkeit enthaltene Kobaltmenge,

3 (O — x) die Menge Nickel, welche durch das in der zu untersuchenden Lösung vorhandene Kobalt von vornherein entfärbt und unwirksam gemacht worden ist,

x — 3 (O — x) die zur eigentlichen Bestimmung gelangende Nickelmenge.

$$v : V = 3\,c : x - 3\,(O - x) \quad \text{oder} \quad x = \frac{3\,(Vc + Ov)}{4v}.$$

In einem Versuche wurde hiernach genau die angewandte Menge Co = 20 Mgrm. wiedergefunden, was indess nach dem Verf. auf Rechnung des Zufalls gesetzt werden mag, zumal die Beobachtung der ziemlich blass auftretenden Contrastfarben einige Schwierigkeiten hatte. Bei einem zweiten Versuche wurden 257 Mgrm. Nickel statt 250 Mgrm. und 43 Mgrm. Kobalt statt 50 Mgrm. gefunden.

Die vorstehende Methode zur Bestimmung von Kobalt und Nickel, welche wohl praktischen Werth hat, wird, wenn nicht unbrauchbar, doch sehr modificirt werden müssen, wenn gleichzeitig noch andere Metalle anwesend sind, selbst solche, welche keine gefärbten Lösungen bilden. Ich habe nämlich schon vor ein paar Jahren gelegentlich der Untersuchung verschiedener Kobaltverbindungen u. s. w. die Beobachtung gemacht, dass, wenn eine Nickellösung Zink in etwas grösserer Menge enthält, ganz andere Mengen von Kobaltlösung zur Entfärbung von Nickellösung nothwendig sind als bei Abwesenheit von Zink.

Eine andere Beobachtung, die ich ebenfalls vor längerer Zeit gemacht habe, nämlich die, dass eine compensirte (also ungefärbte) Kobalt-Nickellösung durch Zusatz von Zinklösung wieder roth erscheint, konnte ich bei einigen kürzlich hierüber angestellten Versuchen nicht wieder erhalten. Ich werde indess die Sache zu gelegener Zeit eingehender prüfen. Schliesslich mag noch daran erinnert werden, dass J. H. Gladstone*) in seiner Arbeit „über Bedingungen, welche die chemische Verwandtschaft modificiren" unter Anderem zu der Folgerung gelangt, dass es ein gründlicher Irrthum sei auf die Farbe einer Lösung, welche zugleich farblose Salze enthält, eine quantitative analytische Methode zu gründen.

Ueber das im Roheisen enthaltene Silicium. In Betreff der Brauchbarkeit der Methode, welche Phipson angewandt hat **), um das nach ihm in zwei verschiedenen Zuständen vorkommende Silicium des Roheisens zu bestimmen, hat G. Tosh ***) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass das Verfahren von Phipson auf einer unrichtigen Basis beruht. Bei drei Versuchen, wozu dieselbe Sorte Roheisen in Form von Bohrspänen angewandt wurde und das Gewicht des Eisens 2,409 Grm., 2,39575 Grm. und 2,336 Grm. betrug, fand Tosh 1,094, 0,740 und 1,353 Proc. Silicium (im ungelösten Rück-

*) Philos. Magaz. Bd. IX. p. 535.

**) Siehe Seite 226.

***) Chem. News 1866, Nr. 330, p. 145; Nr. 336, p. 217.

stande) in Form von Kieselsäure, so dass also die Resultate durchaus nicht übereinstimmend sind. Die Menge der ungelöst gebliebenen Kieselsäure wechselt mit der Concentration der angewandten Säure und mit der Menge, welche vor der Filtration vorhanden war. Die Ansicht, dass Silicium graphitähnlich, frei im Roheisen enthalten sei, ist unzulässig, da diess in allen Säuren mit Ausnahme eines Gemisches von Fluorwasserstoff und Salpetersäure unlöslich ist. Tosh behandelte 20 Grm. Roheisen (Bohrspäne) mit verdünnter Salzsäure und erhitzte den ausgewaschenen, getrockneten, schwarzen Rückstand in einem Strome von Sauerstoffgas. Bei dieser Behandlung musste das Silicium, da es selbst in Weissglühhitze in einer Sauerstoffatmosphäre unverändert bleibt, wenn es wirklich anwesend war, zurückbleiben. Die nähere mikroskopische Prüfung des mittelst Königswasser von Eisen und Mangan und mittelst Flusssäure von Kieselsäure gereinigten Rückstandes, liess nur Titansäure erkennen, aber kein Silicium.

Phipson hatte später angegeben, dass er sich in seiner früheren Veröffentlichung nicht präcis genug ausgedrückt habe, indem das Roheisen nicht zwei allotropische Modificationen des Siliciums, sondern gebundenes α-Silicium als Siliciumeisen und β-Silicium als Kieselsäure, resp. kieselsaures Eisenoxydul, enthalte. Tosh bemerkt, dass Phipson bei einer Analyse von Roheisen angegeben hat, dieselbe enthalte 3,22 Proc. β-Silicium. Berechnet man aber hieraus die Menge des kieselsauren Eisenoxyduls (Schlacke), so ergeben sich 23,46 Proc.! Als Tosh 3—4 Grm. Roheisen in einem vollkommen trocknen Chlorstrome glühte, und hierdurch alles Silicium, mit Ausnahme des als Kieselsäure vorhandenen, nebst Eisen verflüchtigte, den zurückbleibenden Kohlenstoff darauf im Sauerstoffstrome oxydirte, erhielt er einen 1 — 2 Mgrm. schweren aus Kieselsäure und Titansäure bestehenden Rückstand.

Die Frage, in welchen Verbindungen das Silicium in dem Roheisen enthalten, ist noch eine offene, die über die Brauchbarkeit der Phipson'schen Methode jedoch entschieden.

Bestimmung des Quarzgehaltes in Silicatgemengen. Al. Müller *) gebraucht hierzu Phosphorsäurehydrat, welches in allmählich gesteigerter Temperatur zunächst die Silicate, unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt, und später erst den Quarz in lösliche Kieselsäure umwandelt. Die aufzuschliessende Substanz muss fein ge-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98, p. 14.

pulvert werden. Je nach dem Gehalt an Silicaten bedarf man einer verschieden grossen Menge Phosphorsäurehydrat, so z. B. für Kaolin wenigstens die dreissigfache Menge *). Nimmt man weniger, so verdickt sich die Masse zu sehr durch die abgeschiedene kleisterartige Kieselsäure. Nach Eintritt der Zersetzung setzt man unter wiederholtem Umrühren das Erhitzen noch drei bis vier Stunden lang fort. Darauf wird die Schmelze successive und unter wiederholter Sedimentation und Decantation mit Wasser und einprocentiger Natronlauge digerirt, der Bodensatz auf einem Filter gesammelt und der Quarz mit Säure, Alkali, Säure und Wasser ausgewaschen. Bei eisen- und thonreichen Substanzen ist es gut, der zuerst gebrauchten Natronlauge etwas Seignettesalz zuzusetzen. Das Trübfiltriren umgeht man durch Auswaschen der kieselsäurehaltigen Natronlauge mit reiner Sodalösung, der Salpetersäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak.

Der Quarzrückstand von der ersten Digestion mit Phosphorsäure wird einer erneuerten Digestion unterworfen und nach dieser mittelst des Mikroskops und der Behandlung mit Flusssäure auf die Reinheit geprüft.

Die Digestion mit Phosphorsäurehydrat zum Behufe der Aufschliessung muss bei einer constanten Temperatur vorgenommen werden. Auf offenem Drahtnetz über einer Gaslampe, auch wenn ein Spiralgasofen mit zahlreichen kleinen, in einer umfänglicheren Horizontalebene vertheilten Flämmchen angewandt wurde, liess sich diese bei des Verf. Versuchen nicht erreichen. Zweckmässig erwies sich jedoch die Benutzung eines ungefähr 150 Mm. weiten Chamotteringes (wie solche den Meissner Kohlenöfchen beigegeben werden), welcher soweit bedeckt wurde, dass die Ausströmungsöffnung der Heizluft geringer war als die Zuströmungsöffnungen zu den Flämmchen unter dem Netz. Hierzu dienten zwei halbkreisförmige Deckel von den in Meissen fabricirten Erdmann'schen Veraschungsmuffeln aus Chamotte. — Die Temperatur misst man mittelst eines Thermometers, dessen Quecksilberkugel durch den Zwischenraum genannter Chamottedeckel oder durch eine in den oberen Rand des Chamotteringes eingefeilte Rinne in den Digestionsraum eingeführt wird. Innerhalb weiterer Grenzen erfährt man die herrschende Temperatur durch leicht schmelzbare Metalle und deren Legirungen, welche in kleinen Porzellantiegeln zwischen den Digestions-

*) Die zur Zersetzung nöthige Zeit hängt wesentlich von dem Concentrationsgrade der benutzten Säure ab. Zu des Verf.'s Versuchen diente syrupartige Säure, welche durch Abdampfen von 33—37 Proc. Wasser aus officineller von 1,13 und 1,18 spec. Gew. dargestellt war, also 40—45 Proc. PO_5 enthielt.



gefässen auf dem Drahtnetz aufgestellt werden. Als Digerirgefässe nimmt der Verf. Platinschalen, die selbst bei Anwesenheit von organischen Substanzen durch Phosphorsäure unter 350° noch keinen Schaden leiden.

Zum Umrühren dienen rund abgeschmolzene Glasstäbe, welche an dem einen Ende durch einen Kork gesteckt sind, um in den Zwischenzeiten in trockenen Fläschchen gegen Wasseranziehung geschützt zu werden.

Auf ihr Verhalten zu erhitztem Phosphorsäurehydrat hat der Verf. eine ganze Reihe von Silicaten u. s. w untersucht, wovon ich Einiges hier noch anführen will.

Schwedische kalireiche Thone werden binnen 2 Stunden bei circa 185° (unterhalb des Schmelzpunktes des gewöhnlichen Schlaglothes, 1 Theil Blei und 2 Theile Zinn) unter Hinterlassung von Quarzsand zerlegt. Pulverisirter bräunlicher Granat von Dannemora wird bei 200° schnell aufgelöst, unter Purpurfärbung der Phosphorsäure, in Folge des Gehalts an Manganoxyd. Feines Feldspathpulver, aus dem zur Glasirung des Porzellans dienenden Präparat mittelst eines verticalen Wasserstromes von 4 Mm. Geschwindigkeit in der Minute abgeschlämmt, wird bei circa 190° binnen zwei Stunden zerlegt, mit Hinterlassung von etwas Quarzsand etc. etc.

Der Verf. glaubt, dass man die Aufschliessung der Silicate mittelst Phosphorsäure wahrscheinlich benutzen könne, um den Gehalt an Eisenoxydul in manchen Silicaten auf einfachere und weniger gefährliche Weise zu bestimmen, als nach der Methode von Al. Mitscherlich.

Analyse der Düngerphosphate. Zur raschen Bestimmung des im sogenannten Kalksuperphosphate enthaltenen löslichen phosphorsauren Kalkes empfieht George Jones *) die jedem Superphosphate anhängende freie Schwefelsäure durch Bleiglätte zunächst zu entfernen, das Phosphat dann mit Wasser auszuziehen, mit Chlorcalciumlösung und einer bestimmten Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss zu versetzen und jetzt das noch ungebundene Ammoniak mit einer Säure zu messen. Da zur Ausfällung des sauren phosphorsauren Kalks auf je 1 Aeq. desselben 2 Aeq. Ammon kommen, so lässt sich nach dem Verf. aus der verbrauchten Menge desselben leicht der Gehalt an löslichem Phosphat berechnen.

$$CaO \,.\, PO_5 + 2\,CaCl + 2\,NH_4O = 3\,CaO \,.\, PO_5 + 2\,NH_4Cl,$$

*) Chem. News 1865, No. 293, p. 13.

Die Einzelnheiten des Verfahrens sind folgende:

100 Grains oder etwa 6 Grm. Superphosphat werden mit etwa 3 Grm. fein gepulverter Bleiglätte gemengt und 15 Minuten lang mit einer kleinen Menge destillirten Wassers gekocht und darauf das Ganze durch Wasserzusatz auf 7000 Grains, entsprechend 453,592 Grm., verdünnt, gut umgeschüttelt und filtrirt *). Von dem Filtrate nimmt man 1400 Grains = 20 Grains der Probe mit der Pipette heraus, fügt dann etwas Chlorcalciumlösung hinzu und endlich 1400 Grains einer titrirten Ammoniaklösung. Durch Zusatz von Wasser verdünnt man auf ein bestimmtes Quantum, schüttelt um und filtrirt. Die Ammoniaklösung, welche der Verf. verwendet, enthält in jedem Septem (= 7 Grains = 0,43342 Grm.) 0,01 Ammoniak und von der verdünnten Salzsäure, welche der Verf. zum Zurückmessen verwendet, entsprechen 50 Septem = 292 der Ammoniaklösung.

Bei der Titrirung des Ammoniaküberschusses setzt Jones zunächst Salzsäure im Ueberschusse hinzu und misst diesen unter Anwendung von Lackmustinktur mit der Normal-Ammonlösung zurück. Der Verf. hat, wie er bemerkt, mit dieser Titrirmethode stets befriedigende Resultate erlangt.

Sehr wünschenswerth wäre es gewesen, wenn Jones das mitgetheilte Verfahren, welches im Principe schon im Jahre 1858 in Deutschland angewandt wurde, etwas genauer geprüft und seine Resultate mit denen durch Gewichtsanalyse erhaltenen verglichen hätte. Durch die Wichtigkeit, welche eine gute technisch-chemische Prüfungsmethode des Superphosphates bei der in der Neuzeit grossartigen Verwendung dieses Düngstoffes besitzt, schien es geboten, das neuerdings von Jones wieder empfohlene, von ihm modificirte, Verfahren einer eingehenderen Prüfung zu unterziehen. Bevor ich hierauf specieller eingehe, schicke ich Folgendes voraus:

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Superphosphate geschah im Jahre 1858 in der Fabrik von C. Clemm-Lennig in Mannheim nach folgender Methode **).

*) Zur Orientirung für den Leser mag bemerkt werden, dass das englische Avoirdupois oder Handelsgewicht = 7000 Troy-Grän = 7680 Avoirdupois-Grän ist. 1 Troy-Grän = 0,064799 Grm.; 1 Avoirdupois-Grän = 0,05906 Grm. — Es dürfte wahrlich an der Zeit sein, auch in England sich bei technischen Untersuchungen nur des französischen Gewichtes zu bedienen, wie diess ja von allen anderen gebildeten Nationen schon lange geschieht.

**) Journ. f. Landwirthschaft Bd. I, p. 255.

„Man sättigt den sauren phosphorsauren Kalk mit einer titrirten alkalischen Lösung und berechnet daraus die gelöste Menge der Phosphorsäure. Da sich gewöhnlich in dem Superphosphate verschiedene Mengen von anderen löslichen Kalksalzen befinden, welche auf der Bildung des durch die Sättigung entstehenden basisch phosphorsauren Kalkes ($3\,CaO\}PO_5$) einen ungleichen Einfluss ausüben können, so ist es nothwendig einen Ueberschuss von Chlorcalcium vorher zuzusetzen. Auf diese Weise ist man im Stande, die sonst möglichen Schwankungen zu vermeiden und constante Resultate zu erzielen.

Eine Bedingung der Methode ist, dass noch stets in dem Superphosphate etwas basisch phosphorsaurer Kalk vorhanden ist, um die allenfalls nicht gebundene Schwefelsäure durch Kochen mit Wasser vollständig abstumpfen zu können.

Die zur Sättigung des sauren phosphorsauren Kalks bestimmte Natronlösung wird so eingerichtet, dass deren Verbrauch an CC. den Procentgehalt an saurem phosphorsaurem Kalk ($CaO,\,2\,HO\}PO_5$) angibt. Ihre Darstellung basirt sich auf folgenden Vorgang:

$$\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5 + 2\,CaCl + 2\,NaO = 3\,CaO\}PO_5 + 2\,NaCl + 2\,HO.$$

Man braucht somit auf 1 Aeq. $CaO,2\,HO\}PO_5$ 2 Aeq. NaO. Zu der Ausführung der Analyse nimmt man circa $^1/_2$ Pfund des zu untersuchenden Superphosphates und mischt dieses in einer Reibschale, um davon ein richtiges Durchschnittsmuster nehmen zu können. 50 Grm. dieser Mischung kocht man in einem Literkolben mit etwa $^1/_4$ Liter Wasser und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter. 50 CC. der klar abgesetzten oder filtrirten Lösung (entsprechend 2,5 Grm.) gibt man in eine Porzellanschale, erwärmt bis zum Kochen und setzt aus einer Bürette so lange von der obigen Natronlösung zu bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, die Flüssigkeit also vollständig neutral geworden ist. Da 1 CC. Natronlösung 1 Proc. $CaO,2\,HO\}PO_5$ entspricht, so erhält man ohne weitere Rechnung das gewünschte Resultat. Die Natronlauge muss bei Annahme obigen Verhältnisses in 100 CC. 1,3376 Grm. NaO enthalten."

Diese Methode soll bei öfterer Wiederholung constante Resultate liefern, welche mit der Gewichtsanalyse ziemlich übereinstimmen.

Nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Dr. G. Kerner in Frankfurt a. M. an Herrn Geh. Hofrath Fresenius vom 11. Sept. 1864 hat derselbe bei Ausführung der letztgenannten Methode folgende Beobachtungen gemacht:

„Titrirt man eine Superphosphatlösung mit einer Normal-Natronlauge in der Art, dass man die Lösung zum Kochen erhitzt und dann von dem Alkali ohne ferneres Erwärmen so viel zusetzt bis blaues Lackmuspapier nicht mehr roth wird, so stimmen solche Titrirungen eigenthümlicherweise annähernd (d. h. bis zu 0,6 und 1 Proc.) mit der Gewichtsanalyse." Kerner fand nun bei einer grösseren Anzahl von Versuchen, dass Alles darauf ankommt, welchen Punkt der Titrirung man als den neutralen ansieht. Von dem Verschwinden der sauren Reaction der Flüssigkeit auf Lackmus bis zum Eintritt einer deutlich alkalischen Reaction gebraucht man, je nachdem man kocht oder in der halberkalteten Flüssigkeit weiter titrirt, für die Menge von 2,5 Superphosphates noch 1 bis 2 CC. weiter an Normalnatron, — und ist es doch richtiger die beginnende Alkalescenz der Flüssigkeit, wonach der Niederschlag eine constante Zusammensetzung haben muss, als Endreaction anzusehen, wenn auch die so erhaltenen Resultate falsch sind. Dass der Niederschlag und selbst die Flüssigkeit neutral reagiren können und der erstere von Natron noch weiter umgesetzt wird, sieht man an folgender eigenthümlichen Reaction. Bringt man nämlich zu einer mit Lackmus gefärbten Superphosphatlösung, welche mit titrirter Natronlauge bis zum Eintritt der Bläuung des Niederschlags versetzt ist, Chlorcalciumlösung, so färbt sich die Flüssigkeit wieder zwiebelroth. Der Grund hiervon ist nach Kerner: — die Phosphorsäure findet nicht genug Kalk in der Lösung vor, um bei Zusatz von Natron als $3\,CaO\}PO_5$ niederzufallen und setzt sich dann der wahrscheinlich vorherrschend aus $HO, 2\,CaO\}PO_5$ bestehende Niederschlag auf Zusatz von Chlorcalcium in das basische Salz um, wobei Salzsäure frei wird. Woher kommt es aber, dass man bei einer vor dem Titriren mit Chlorcalcium versetzten Superphosphatlösung mehr als 2 Aeq. NaO verbraucht bis die Flüssigkeit anfängt auf Curcuma zu wirken, d. h. bis der Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat? Kerner glaubt, dass der Theil der Phosphorsäure, welcher im freien Zustande in der Lösung enthalten ist, beim Titriren (bis beginnende Alkalescenz der Flüssigkeit beim Erhitzen eintritt) 3 Aeq. CaCl und daher auch 3 Aeq. NaO erfordert.

Kocht man die zu prüfende, mit Chlorcalcium versetzte Lösung vor dem Titriren auf und fügt dann Natronlauge bis zum erst eintretenden Blau hinzu ohne weiter zu erhitzen, so sind allerdings, wie schon bemerkt, die Resultate nicht so abweichend von der Gewichtsanalyse. Hierbei scheint die aus der freien Phosphorsäure entstandene neutrale und neutral reagirende Kalkverbindung [CaO, CaO, HO, PO_5]

von basisch phosphorsaurem Kalk ($3 CaO, PO_5$) eingehüllt zu werden. Kerner hält hiernach diese Methode der Superphosphatprüfung für unrichtig, insbesondere deshalb, weil der Punkt des erst eintretenden Blau's ganz unsicher ist.

Von analytischen Belegen theilt Kerner folgende mit:

50 Grm. Superphosphat wurden unter Zusatz von gereinigter Thierkohle*) in Wasser gelöst und die Lösung auf 1000 CC. verdünnt.

a) 50 CC. der Lösung wurden mit Lackmustinctur versetzt und dann Natronlauge bis zum ersteintretenden Blau zufliessen lassen. Es wurden verbraucht in drei Versuchen 4,6; 4,45; 4,7 CC. Normalnatron. Der Zusatz von Chlorcalcium unterblieb hierbei.

b) Je 50 CC. der Flüssigkeit verbrauchten nach Zusatz von Chlorcalcium und Lackmustinctur

1) 6,9 CC. Normalnatron
   6,8 » »
2) 6,8 » »
   6,85 » »
3) 6,78 » »

} entsprechend 9,72 Proc. PO_5.

Die Flüssigkeit wurde hierbei erhitzt und Natronlauge bis zum erst eintretenden Blau hinzugefügt.

c) Die Flüssigkeiten von Versuch b) 1, 2 und 3 wurden nach dem Eintreten der Blaufärbung nochmals erhitzt, und noch so lange mit Natronlauge versetzt bis auch Curcumapapier alkalische Reaction andeutete. Es wurden verbraucht:

1) 8,4 CC. Normalnatron,
2) 8,3 » »
3) 8,4 » »

Verfährt man also wie in Versuch b) angegeben worden ist, so findet man den Procentgehalt an Phosphorsäure zu 9,72. Gewichtsanalytische Bestimmungen, welche mit demselben Phosphate, welches Kerner zu seinen Versuchen gebrauchte, im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, gaben den Gehalt zu 9,22 Proc. an. Man erkennt hieraus, dass sich nach diesem Verfahren unter Umständen Resultate erzielen lassen, welche der Wahrheit ziemlich nahe kommen; trotzdem ist aber die Methode keineswegs empfehlenswerth. E. Erlenmeyer

*) Kerner setzt dem Superphosphate bei der Bereitung des Auszuges ganz wenig gut gereinigte Knochenkohle hinzu. Man erhält dadurch eine wasserhelle Flüssigkeit und eine Titrirung mit Lackmustinctur wird somit ermöglicht; weniger gut eignet sich die Anwendung von Lackmuspapier.

bemerkte früher *), dass diese Methode besonders gute Resultate liefert, wenn man blau titrirt und mit Salpetersäure oder Salzsäure wieder roth. Der allenfalls durch den Kohlensäuregehalt der Kali- oder Natronlauge mit niedergefallene Kalk wird dann wieder gelöst und kommt nicht als phosphorsaurer in Rechnung.

Jones meint, in der wässrigen Lösung des sog. Kalksuperphosphates befinde sich die Phosphorsäure als saurer phosphorsaurer Kalk und demnach bringt er zur Ausfällung auf 1 Aeq. desselben 2 Aeq. Ammon in Rechnung. Die Literatur über das sog. Kalksuperphosphat scheint der Verf. in der That nicht zu kennen; die Arbeiten von E. Erlenmeyer **) und R. Weber ***) z. B. sind ihm völlig unbekannt geblieben. Aus den Untersuchungen des ersteren hat sich ergeben, dass reiner saurer phosphorsaurer Kalk in Wasser eine Zersetzung erleidet, welche nach folgender Gleichung stattfindet:

$$8\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right) + \left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5 + 3\,HO\,\}\,PO_5.$$

Wenn man mit Wasser kocht, so findet eine noch tiefer gehende Zersetzung statt nach der folgenden Gleichung:

$$8\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}CaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5\right) + 2\,(3\,HO\,\}\,PO_5).$$

Weber nimmt sogar an, dass die Phosphorsäure ganz im freien Zustande im Superphosphate enthalten ist.

Piccard †) kommt auf Grund einiger titrimetrischer Versuche zu der Ansicht, dass die früher von A. Crum gemachte Angabe: dreibasisch phosphorsaurer Kalk verlange zur Auflösung nur etwa 1,5 Aeq. Schwefelsäure — unrichtig ist; er kommt zu dem Schlusse, dass Schwefelsäure und Salzsäure sich gegen Knochenerde ganz gleich verhalten, dass nämlich von beiden 2 Aeq. zur Aufschliessung eines Aeq. Knochenerde erforderlich sind. 3 Grm. reiner Knochenerde wurden mit 20 CC. Normal-Schwefelsäure und Wasser in einem 150 CC. fassenden Kolben tüchtig geschüttelt. Nach 20 Stunden fanden sich in 50 CC. der filtrirten Lösung 0,0693 Grm. Schwefelsäure, 0,2079 Grm. Phosphorsäure und 0,1243 Grm. Kalk, was 0,1176 Grm. Gyps in

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jahrg. III, p. 359.

**) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. VII, p. 225.

***) Pogg. Annal. Bd. 109, p. 505; vergl. auch A. Crum, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63, p. 394.

†) Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. XI, p. 156; siehe auch ebendas. p. 83 „Verwandtschaftserscheinungen bei phosphorsauren Salzen.“

500 CC. Flüssigkeit, d. h. 1 Theil Gyps in 425 Thln. Wasser, nämlich genau der normalen Löslichkeit des Gypses in Wasser entspricht.

„Die längst bekannte Erscheinung, sagt der Verf., dass die meisten Superphosphate des Handels weniger von der löslichen Phosphorsäure enthalten, als nach dem Schwefelsäuregehalte zu erwarten wäre, und welche einige Agricultur-Chemiker durch die Annahme einer unvollständigen Aufschliessung erklären, muss im Gegentheil in den meisten Fällen als eine weiter geschrittene Aufschliessung betrachtet werden, indem das saure Phosphat auf die noch unzersetzte Knochenerde, gerade wie Schwefelsäure weiter einzuwirken vermag. Thatsächlich enthält ein solches scheinbar schlechter gewordenes Product, in welchem der Gehalt an löslicher Phosphorsäure in Folge der erwähnten inneren Umsetzung abgenommen hat, wenn auf weniger wirklich lösliches doch mehr aufgeschlossenes Phosphat, als das ursprüngliche scheinbar bessere Product. Hieraus geht hervor, was beim ersten Blick als ein Paradoxon erscheinen mag, dass der Düngerwerth eines Superphosphates mit der Abnahme seines Gehaltes an löslicher Phosphorsäure zunimmt.“

Zur Prüfung der Methode von Jones habe ich Herrn Conrad Clemm ersucht, eine genauere Prüfung anzustellen. Dieselbe ist im hiesigen Laboratorium ausgeführt und lieferte die im Folgenden mitgetheilten Resultate.

Eine abgewogene Menge (= 3,2076 Grm.) feingepulverten Kalksuperphosphates wurde nach Zusatz von 1,649 Grm. feingeriebenem reinem Bleioxyd mit einer geringen Menge destillirten Wassers (circa 30 CC.) eine halbe Stunde lang heftig gekocht. Die Flüssigkeit wurde darauf stark verdünnt und der Ruhe überlassen. Nachdem sich dieselbe geklärt hatte, wurde decantirt, der Rückstand filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die abgegossene Lösung wurde sammt Filtrat und Waschwasser auf 250 CC. gebracht.

50 CC. dieser Lösung wurden nun mit Chlorcalciumlösung und 50 CC. einer Ammoniaklösung versetzt, von welcher 196,6 CC. genau 100 CC. Normalsalzsäure sättigten; darauf in einem geschlossenen Kolben stark geschüttelt und filtrirt. Der gallertartige, schleimige Niederschlag wurde ausgewaschen — eine Operation, welche durch die Beschaffenheit des Niederschlages sehr zeitraubend ist. Das Filtrat wurde mit 20 Tropfen einer mässig concentrirten Lackmustinctur vermischt, mit 22,06 CC. Normalsalzsäure angesäuert und dann durch Ammoniaklösung neutralisirt; es wurden verbraucht 1,64 CC. Der Neutralisationspunkt war bei dieser wie bei den folgenden Titrirungen

nur schwierig zu erkennen. Derselbe Versuch wurde noch zweimal mit der Abänderung wiederholt, dass man die ammoniakalische Lösung bei dem Abfiltriren von dem ausgeschiedenen basisch phosphorsauren Kalk direct in ein Becherglas laufen liess, welches 25 CC. der Normalsalzsäure enthielt; es geschah diess, um den Verlust an Ammoniak möglichst zu verringern. Die genannten drei Versuche lieferten folgende Resultate:

	Menge Angewandte Superphosphat.	Verbrauchte Ammoniaklösung.	Verbrauchte Salzsäure.	Corrig. Menge Ammoniaklösung.
1.	0,6415	51,64 CC.	22,06 CC.	8,27 CC.
2.	0,6415	56,20 »	25,00 »	7,05 »
3.	0,6415	56,85 »	25,00 »	7,70 »

Aus diesen Resultaten lässt sich nun der Gehalt an Phosphorsäure durch Rechnung auf dreierlei Art finden:

1. Man berechnet nach der von Jones oben angegebenen Gleichung, setzt also $2\,NH_3$ gleichwerthig mit PO_5.

2. Man berechnet nach der von Erlenmeyer für reines Kalksuperphosphat bei Anwesenheit von Wasser in der Kochhitze angegebenen Umsetzung. In diesem Falle sind 7 Aeq. NH_3 gleichwerthig mit 3 Aeq. PO_5.

3. Man berechnet nach der Annahme, dass nur freie Phosphorsäure sich in Lösung befindet. In diesem Falle wird die Umsetzung durch folgende Formel ausgedrückt:

$$3\,HO\}\,PO_5 + 3\,CaCl + 3\,NH_3 = 3\,CaO\}\,PO_5 + 3\,NH_4Cl.$$

Je nachdem man nun die eine oder die andere Art der Berechnung zu Grunde legt, erhält man von einander wesentlich verschiedene Gehaltsanzeigen an Phosphorsäure, wie aus der beistehenden kleinen Tabelle zu ersehen ist:

Versuche:	Berechnung nach: 1.	2.	3.	
Nr. 1.	23,27	19,76	15,51	Proc. Phosphorsäure.
» 2.	19,84	16,84	13,23	» »
» 3.	21,67	18,40	14,45	» »

Von demselben Superphosphate wurden 9,4784 Grm. mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung auf ½ Liter gebracht. 200 CC. derselben, entsprechend 3,7914 Grm. Superphosphat, wurden unter Zusatz von Soda und Salpeter zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht und dann in Wasser und Salzsäure gelöst. Die klare Flüssigkeit wurde mit Ammoniakflüssigkeit, darauf mit Essigsäure versetzt und mehrere Stunden der Ruhe überlassen. Das phosphorsaure

Eisenoxyd, welches sich abgeschieden hatte, betrug 0,002 Grm., entsprechend 0,025 Proc. Phosphorsäure.

100 CC. (entsprechend 1,5165 Grm. Superphosphat) der vom Eisenphosphat abfiltrirten und auf 1/4 Liter verdünnten Flüssigkeit, lieferten 0,8532 Grm. $2\,Ur_2O_3\}\,PO_5$ = 0,1699 Grm. = 11,2 Proc. Phosphorsäure. In einer anderen Portion derselben Lösung wurden auf maassanalytischem Wege unter Anwendung von Uranlösung 11,67 Proc. Phosphorsäure gefunden.

Die mitgetheilten Versuche führen somit zu dem Resultate, dass die alkalimetrische Methode der Superphosphatbestimmung durchaus falsche Resultate liefert. Wer sich einmal an die Titrirung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung gewöhnt hat, wird diese Methode sehr angenehm und rasch zum Ziele führend finden; sie macht bis jetzt jedes andere Prüfungsverfahren für technische Zwecke überflüssig.

Bezüglich der von R. Warington jun. *) gemachten Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Phosphorsäurebestimmung in den Düngerphosphaten, verweise ich auf die Originalmittheilung. Der Verf. empfiehlt hierzu auch das früher von ihm für Bodenanalysen in Vorschlag gebrachte Verfahren **).

W. Arnot ***) hat zur Bestimmung des phosphorsauren Kalks in Coprolithen Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, dass bei dem Ausfällen der salzsauren Lösung mittelst Ammoniaks dreibasisch phosphorsaurer Kalk in dem gebildeten Salmiak in erheblicher Menge gelöst bleibt; letztere ist selbstverständlich von der Menge des gebildeten Salmiaks abhängig. Welche Fehler hierdurch entstehen können, geht z. B. aus folgendem Versuche des Verf.'s hervor. Bei einer Bestimmung, wozu 1/8 Unze Salzsäure verwandt wurde, erhielt man 57,08 Proc. Phosphate, während bei einer anderen, wozu 2 Unzen Salzsäure gebraucht, nur 46,66 Proc. gefunden wurden. Obwohl die Beobachtung des Verf.'s nicht neu ist, so verdient sie doch alle Beachtung.

Zur Analyse der Mineralwasser. 1. Bestimmung des Schwefels. F. M. Lyte †) untersuchte ein Mineralwasser, welches neben

---

*) Chem. News Bd. XII, p. 209.

**) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 147.

***) Chem. News Bd. XI, p. 49.

†) Ebendaselbst 1865, Nr. 317, p. 308.

Schwefelwasserstoff auch Eisenvitriol gelöst enthielt und konnte die Bestimmung des ersteren desshalb weder durch Silberlösung noch nach Dupasquier's Methode mit Jodlösung u. s. w. genau ausgeführt werden. Der Verfasser brachte daher frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd, nachdem es durch kochendes Wasser gut ausgewaschen war, in kleinen Portionen zu dem Wasser bis der Niederschlag nicht mehr braunschwarz, sondern deutlich grau gefärbt erschien — ein Zeichen, — dass sämmtlicher Schwefelwasserstoff gebunden und das Bleisulfid auch noch Bleisulfat beigemengt enthielt. Das Gemenge wurde darauf mit heissem Wasser ausgewaschen und das Bleisulfat durch wiederholte Behandlung mit heisser essigsaurer Ammoniaklösung entfernt. Das rückständige Schwefelblei wurde mit Salpetersäure oxydirt und nach dem bekannten Verfahren als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt.

2. Ueber die Prüfung auf Schwefelalkalien mittelst Nitroprussidnatriums in Mineralwassern hat A. Béchamp *) Beobachtungen mitgetheilt. Die von einigen Chemikern vertretene Ansicht, dass gewisse Schwefelwasser Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium enthalten, entbehrt bei der bekanntlich leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindungen augenscheinlich ihrer Begründung. Wie der Schwefelwasserstoff in solchen Wassern gebunden ist, lässt sich mit Nitroprussidnatriumlösung leicht feststellen. Eine verdünnte wässerige Lösung von Schwefelcalcium wird nämlich durch genanntes Reagens nicht gefärbt, da das Schwefelcalcium durch Wasser eine Zersetzung erlitten hat: $CaS + 2HO = CaO, HO + HS$. Fügt man jedoch etwas Alkali hinzu, so entsteht augenblickliche Färbung. Eine concentrirte Lösung von Schwefelcalcium, (welches durch Reduction von Calciumsulfat erhalten wurde), gibt mit Nitroprussidnatrium zusammengebracht sogleich eine intensive Färbung; eine blaue tritt immer ein, wenn man so lange Kohlensäure in die Lösung einleitet, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfängt. Enthält daher ein Mineralwasser Bicarbonate, so kann es nach B. kein Schwefelcalcium enthalten, sondern nur freien Schwefelwasserstoff. Ein solches Wasser ist z. B. das aus dem Bezirke d'Alais in Frankreich nahe dem Dorfe des Fumades, welches 0,0415 Grm. Schwefelwasserstoff enthält. Fügt man diesem Wasser Nitroprussidnatrium hinzu, so erhält man nach kurzer Zeit eine blaue Färbung, welche durch die Einwirkung der Erdalkalicarbonate auftritt; denn gibt man kohlensauren Kalk oder — Magnesia in verdünntes

*) Compt. rend. T. 62, p. 1087 u. 1089.

Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man nach Zusatz von Nitroprussidnatrium allmählich eine violette oder blaue Flüssigkeit.

3. In „der neuen Quelle" in Bad Ems hat V. Wartha*) Rubidium und Caesium nachgewiesen, wie diess früher schon von Fresenius**) in dem ganz ähnlichen Wasser der Felsenquelle Nr. 2 geschehen ist. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass zur Trennung des Rubidiums und Caesiums von Kalium zweckmässig eine concentrirte heisse Ammoniakalaunlösung angewendet werde. Als die kaustisch gemachte Lösung der aus den Platindoppelsalzen dargestellten Chlorverbindungen der drei Metalle in eine solche Lösung eingetragen wurde, krystallisirte beim Erkalten sofort ein Gemenge von Rubidion- und Caesion-Alaun, das nach nochmaliger Krystallisation keine Spur von Kali mehr enthielt. Diese Alaune sind ganz besonders für spectralanalytische Untersuchungen zu empfehlen, sie geben ganz ausgezeichnete Spectren mit sehr glänzenden und nur langsam verschwindenden Linien. Es gelang dem Verf. aus 1 Liter concentrirter Lauge die erwähnten Alaune in völlig reinem Zustande darzustellen.

4. Bestimmung der Kohlensäure. Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern hat Carius***) Mittheilungen gemacht, worüber Seite 321 berichtet wurde.

Analyse der Ackererden. Nach Al. Müller †) verfährt man bei der Analyse der Ackererden zweckmässig auf folgende Art.

Probenahme. Um für die Analyse der Ackerkrume wie für Untergrund, der durch Verwitterung unterliegenden Gesteins entstanden ist, eine wirkliche Mittelprobe zu erhalten, muss man grosse Sorgfalt anwenden. Bei sedimentären Ablagerungen (Fluthschutt) mit deutlicher Schichtung ist die Probenahme eine einfachere, da diese innerhalb der verschiedenen Schichten sehr homogen zu sein pflegen. Gegenstand der chemischen Untersuchung sollen nur feinerdige oder feinsandige Proben sein, deren kieselige Gemengtheile (also nicht Humustheilchen, Muschelschalen, und Stoffe organischen Ursprungs) durch ein Sieb von 0,2—0,3 Mm. weiten Oeffnungen getrieben werden können. Die gröberen Gemengtheile werden mineralogisch bestimmt, sie

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, p. 90.

**) Ebendaselbst Bd. 97, p. 1. Siehe auch: R. Fresenius' Analyse der Felsenquelle Nr. II in Bad Ems. Wiesbaden, C. W. Kreidel, 1866.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, p. 108.

†) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 98, p. 1—12.

haben weniger Interesse für die Ernährung der Pflanzen, als für die geognostische Beurtheilung des Bodens.

Bestimmung des Wassers und der verbrennlichen Substanz. Der Gewichtsverlust, welchen eine in trockener Wohnstube bis zur Gewichtsconstanz verwahrte Erdprobe bei 100—110° erleidet, wird als „hygroskopisches Wasser" berechnet; der darauf eintretende Glühverlust als „Hydratwasser" und „organische Substanz"; eine genaue Bestimmung dieser Körper ist, auch bei Berücksichtigung des Kohlensäuregehaltes, zur Zeit nicht möglich. Den Gehalt an Stickstoff bestimmt der Verf., indem er, je nach grösserem oder geringerem Humusgehalt, bis zu 10 Grm. Erde mit der gleichen oder halben Menge Alkalihydrat mischt und eingeschaltet zwischen Natronkalk in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr verbrennt. Das sich entwickelnde Ammoniak wird maassanalytisch bestimmt und durch die Beimengung von Alkalihydrat die Anwendung unbequem langer Röhren vermieden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs in der verbrennlichen Substanz, die Bestimmung der Kohlensäure *), der Phosphorsäure, der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure geschieht nach dem üblichen Verfahren.

Der Gehalt an Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat (Ocker) lässt sich qualitativ und annähernd quantitativ durch Seignettesalzlösung bestimmen **). Eine gemischte Lösung von Ammoniakoxalat und -tartrat zu diesem Zweck anzuwenden, hält der Verf. nicht für angemessen, weil solche Lösungen beim Erhitzen leicht als verdünnte Säuren wirken und Thonerde aus leicht zersetzbaren Zeolithsilicaten ausziehen. Die Gegenwart des wasserfreien Eisenoxyds wird an der eigenthümlichen rothen Farbe („Röthel") erkannt. Dasselbe löst sich in Schwefel- und Salpetersäure noch nicht bei einer Temperatur, bei welcher die zeolithischen Eisenoxydsilicate der Bodenarten zersetzt werden, und kann darauf mit Salzsäure ausgezogen werden.

Um die zeolithischen Bestandtheile des Bodens zu bestimmen nimmt man ungefähr 5 Grm. einer frischen nicht geglühten Probe, übergiesst diese in einer Meissner Porzellanschale mit 30—40 CC. concentrirter Salzsäure, darauf mit etwa 5 CC. Salpetersäure und digerirt unter zeitweiligem Umrühren. Die breiige Masse wird dann zur Trockne eingedampft und im Warmluftofen bei wenig über 100° scharf aus-

*) Kleinere Mengen von Kohlensäure lassen sich nach der Methode bestimmen, welche der Verf. früher beschrieben hat. Siehe diese Zeitschrift Jahrg. I, p. 147.

**) Vergl. „Landwirthschaftl. Versuchsstationen" 4, p. 226 ff.



getrocknet, darauf mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser behandelt, filtrirt und bei kalkarmen Erden weiter wie unten angegeben verfahren.

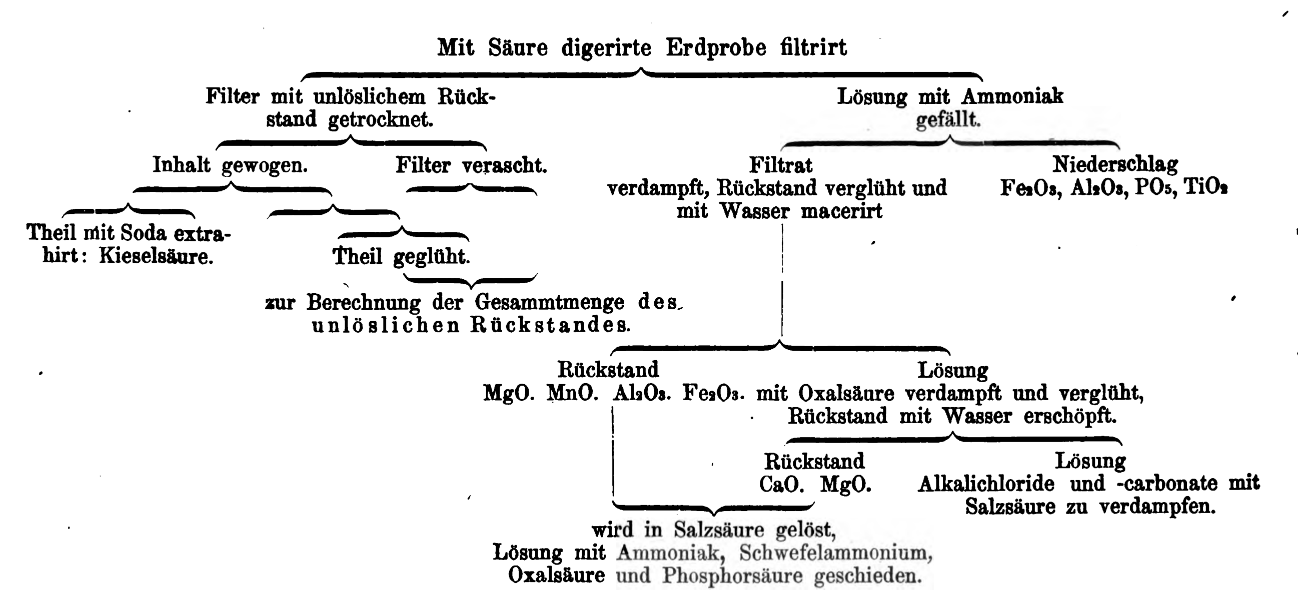
Ist die Erde reich an Humus, so verdampft man unter Zusatz von ziemlich viel Salpetersäure. Nach einer gehörigen Digestion ist die Erdprobe als an Zeolithen erschöpft zu betrachten. Geglühte Erdproben zeigen oft eine sehr verschiedene Löslichkeit in Säuren. Der Abdampfungsrückstand des Auszugs mit Salzsäure wird so lange mit Wasser behandelt, bis letzteres keine Salzsäurereaction liefert. In Lösung gehen vollständig die Alkalien, beinahe vollständig der Kalk, theilweise die Magnesia. Man versetzt mit Oxalsäure und verdampft in einer Platinschale ohne Kochen oder Aufrühren, digerirt den Rückstand mit wenig Wasser, lässt absitzen und prüft, ob ein erneuerter Zusatz von Oxalsäure Trübung verursacht. Geschieht diess nicht mehr, so verdampft man und glüht den Inhalt der Schale einige Zeit gelinde, um die Oxalate zu zerstören.

Bei der nun vorzunehmenden Maceration mit Wasser muss man eine deutliche alkalische Lösung erhalten zum Zeichen, dass die Oxalsäure die Chloride der Erdbasen vollständig und die der Alkalien wenigstens theilweise zersetzt hatte. Dagegen muss die mit Salzsäure übersättigte Alkalilösung einen Verdampfungsrückstand geben, der auch durch Glühen keine alkalische Reaction annimmt; die letztere würde andeuten, dass den Chloralkalien noch etwas Oxalat beigemischt war.

Beim Reinwaschen des Kalkes von den Alkalien bis zum Aufhören der Salzsäurereaction wird die Lösung etwas kalk- und magnesiahaltig. Man verdampft sie, nimmt den Rückstand in wenig (15 bis 20 CC.) Wasser auf, lässt absitzen und saugt (mittelst einer rückläufig wirkenden Spritzflasche) vorsichtig einen möglichst grossen Theil der Lösung ab. Aus den Gewichtsverhältnissen der Gesammtmenge des Theils berechnet man später den wahren Procentgehalt der Alkalien.

Ist die durch Behandlung mit Oxalsäure abgeschiedene Menge Erdbasis gering, so kann man ohne merklichen Fehler sogleich zur Sedimentation (ohne Filtration) schreiten. Die reinen Chloralkalien werden nach bekannten Methoden weiter analysirt. Die schwedischen Ackererden geben an Salzsäure in der Regel nur Spuren von Natron neben viel Kali ab. Zur qualitativen Prüfung (mittelst Betrachtung der Chloroplatinate in polarisirtem Licht) dienen einige Tropfen des beim Kalk verbleibenden nicht abgesogenen Theils der Alkalilösung.

Eine Zusammenstellung des Gangs der Analyse gibt folgendes Schema:


Mit Säure digerirte Erdprobe filtrirt
Filter mit unlöslichem Rückstand getrocknet.
Lösung mit Ammoniak gefällt.
Inhalt gewogen.
Filter verascht.
Filtrat verdampft, Rückstand verglüht und mit Wasser macerirt
Niederschlag
Fe_2O_3, Al_2O_3, PO_5, TiO_2
Theil mit Soda extrahirt: Kieselsäure.
Theil geglüht.
zur Berechnung der Gesammtmenge des unlöslichen Rückstandes.
Rückstand
MgO. MnO. Al_2O_3. Fe_2O_3.
Lösung
mit Oxalsäure verdampft und verglüht, Rückstand mit Wasser erschöpft.
Rückstand
CaO. MgO.
Lösung
Alkalichloride und -carbonate mit Salzsäure zu verdampfen.
wird in Salzsäure gelöst, Lösung mit Ammoniak, Schwefelammonium, Oxalsäure und Phosphorsäure geschieden.

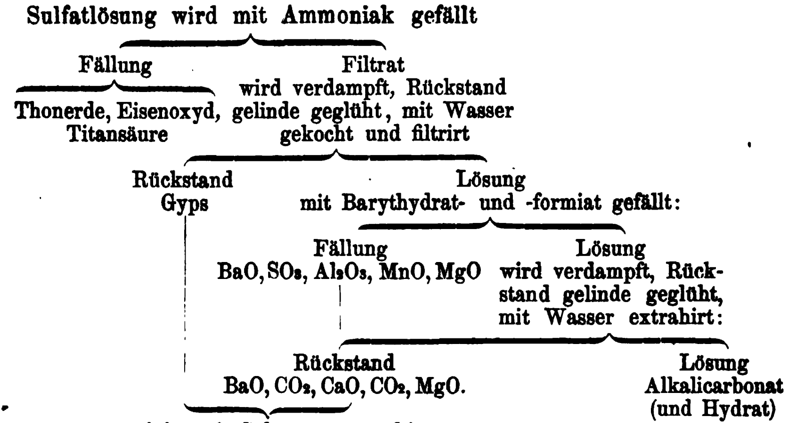
Bei der Analyse kalkreicher Erden verkocht man die Filtrate von der Ammoniakfällung mit Zusatz von Königswasser, fällt soviel als möglich Kalk und Magnesia durch kohlensaures Ammoniak und behandelt das hiervon erhaltene Filtrat wie oben.

Nach dem hier vorgezeichneten Wege erhält man die Kieselsäure bis auf Spuren in dem unlöslichen (Sand-)Rückstand. Man kocht diesen, erst mit gewöhnlicher krystallisirter, dann mit kieselsäurefreier Soda (mit Benutzung eines Warmwasserbadtrichters) so oft aus, bis das Filtrat nicht mehr durch Salmiak getrübt wird. Die reine Soda wäscht man mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon (zur Verhütung des Trübfiltrirens) aus. Das Gewicht des extrahirten, geglühten Rückstandes im Vergleich mit dem des nicht extrahirten nur geglühten Theils, lässt den Gehalt der Erde an extrahirbarer Kieselsäure berechnen. Die Auskochung des geglühten Rückstandes mit Soda gibt meist zu niedrige Werthe, da ein Theil des Kieselsäurehydrats beim Glühen mit den vorhandenen Silicaten zusammensintert und unlöslich wird.

Der mit Soda erschöpfte Rückstand eignet sich vorzüglich zur Bestimmung des Quarzgehaltes*) oder des Gesammtgehaltes an Kieselsäure; er ist nicht zu empfehlen für die Bestimmung der basischen Bestandtheile, am wenigsten der Alkalien.

Die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate bestehen hauptsächlich aus Kaolin, Feldspath und Glimmer. Sie werden theilweise durch gelindes Glühen mit Schwefelsäurehydrat oder saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen; doch zieht der Verf. vor, sie sämmtlich durch Flusssäure der Analyse zugänglich zu machen. Man erhält dadurch sämmtliche Basen als Sulfate, welche durch gelindes Glühen vom Ueberschuss der zur Austreibung der Flusssäure verwendeten Schwefelsäure zu befreien sind. Digestion mit Salzsäure bringt meist alles, bis auf wenige Zehntelprocente in Lösung. Man dampft zur Syrupconsistenz ein, verdünnt darauf mit Wasser, giesst auf einen mit Glasstab oder gewogenem Asbestpropf lose verstopften Trichter und wascht die rückständigen Gypskrystalle aus, bis sie nicht mehr sauer reagiren. Den Gyps wägt man nach dem vorhergehenden Glühen und behandelt das Filtrat nach dem beistehenden Schema:

*) Siehe p. 431.



Der Niederschlag, welcher durch Ammoniak beim Kochen erhalten wird, kann von der darin enthaltenen Schwefelsäure durch Glühen über dem Gasgebläse fast vollständig befreit werden. Besser ist es, den Niederschlag wieder in Salpetersäure zu lösen und zum zweiten Male mit Ammoniak zu fällen. Die vereinigten Filtrate werden verdampft und der Rückstand gelinde geglüht. Der jetzt bleibende Rest, welcher die Alkalien zum grössten Theile als saure Sulfate enthält, wird mit wenig mehr Wasser, als zur Lösung des denkbaren Maximums von Kalisulfat erfordert wird, aufgekocht, auf ein Filter gebracht und bis zur neutralen Reaction gewaschen. Der ungelöst gebliebene Gyps ist ziemlich rein, wenn die Glühhitze nicht zu stark war, enthält aber etwas Platin, wenn die eisenhaltigen Sulfate in einer Platinschale mit Salzsäure zur Lösung gebracht worden waren. *)

Das Filtrat wird mit möglichst wenig ameisensaurem Baryt unter Zusatz von soviel Barythydrat gefällt, dass deutlich alkalische Reaction eintritt, welche durch Magnesia-, höchstens Kalkhydrat, nicht aber durch Alkali oder Barythydrat bedingt ist. Wäre letzteres der Fall, so würde Thonerde in Lösung kommen. Das Filtrat von der Baryt-

---

*) Diese Beobachtung bestätigt die früher von Saintpierre und Béchamp gemachte Angabe, dass Eisenchlorid durch Platin reducirt wird. (Compt. rend. T. 54, p. 1077; vergl. auch diese Zeitschrift Jahrg. I, p. 482.)
Bn.

fällung wird in einer Silber- oder Platinschale verdampft und gelinde geglüht. Statt des ameisensauren Baryts kann auch essigsaurer verwendet werden. In diesem Falle ist es rathsam, das Filtrat unter Zusatz von Oxalsäure zu verdampfen, um den Glührückstand möglichst frei von Kohle zu erhalten.

Der Glührückstand wird zur Abscheidung der Alkalien wie früher angegeben (pag. 445) behandelt — mit Sedimentation und Absaugung eines gewissen Theiles der Lösung. Einige Tropfen der beim Bodensatze verbliebenen Alkalilösung dienen zu qualitativen Reactionen auf Abwesenheit der Schwefelsäure, Anwesenheit von Kohlensäure und auf Natur der Alkalien.

Die aus den Glührückständen und der Barytfällung erhaltene salzsaure Lösung der Erdbasen versetzt man in der Wärme nach jedesmaliger Abklärung so lange mit Schwefelsäure, als diese durch augenblickliche Fällung die Gegenwart von Baryt noch anzeigt, filtrirt dann und scheidet die vorhandenen Basen nach den gewöhnlichen Methoden.

Ueber das spec. Gew. der Salpetersäure hat J. Kolb *) eine Tabelle mitgetheilt, welche nach den mit grösster Vorsicht ausgeführten Versuchen aufgestellt ist. Die Salpetersäure war chemisch rein und völlig frei von Untersalpetersäure. Die Dichten wurden bei den Temperaturen 0° und 15° bestimmt, und alle Wägungen auf den leeren Raum reducirt. Die Zusammensetzung der mit Wasser verdünnten Säureproben wurde dadurch ermittelt, dass man dieselben durch ein bekanntes Gewicht kohlensauren Kalks neutralisirte, und den Ueberschuss von Kalk bestimmte.

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO,NO_5	NO_5	bei 0°	bei 15°	
100,00	85,71	1,559	1,530	0,0000
99,84	85,57	1,559	1,530	0,0004
99,72	85,47	1,558	1,530	0,0010
99,52	85,30	1,557	1,529	0,0014
97,89	83,90	1,551	1,523	0,0065
97,00	83,14	1,548	1,520	0,0090
96,00	82,28	1,544	1,516	0,0120

*) Chem. Centralbl. 1866, p. 1022.

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO,NO_5	NO_5	bei 0°	bei 15°	
95,27	81,66	1,542	1,514	0,0142
94,00	80,57	1,537	1,509	0,0182
93,01	79,72	1,533	1,506	0,0208
92,00	78,85	1,529	1,503	0,0242
91,00	78,00	1,526	1,499	0,0272
90,00	77,15	1,522	1,495	0,0301
89,56	76,77	1,521	1,494	0,0315
88,00	75,43	1,514	1,488	0,0354
87,45	74,95	1,513	1,486	0,0369
86,17	73,86	1,507	1,482	0,0404
85,00	72,86	1,503	1,478	0,0433
84,00	72,00	1,499	1,474	0,0459
83,00	71,14	1,495	1,470	0,0485
82,00	70,28	1,492	1,467	0,0508
80,96	69,39	1,488	1,463	0,0531
80,00	68,57	1,484	1,460	0,0556
79,00	67,71	1,481	1,456	0,0580
77,66	66,56	1,476	1,451	0,0610
76,00	65,14	1,469	1,445	0,0643
75,00	64,28	1,465	1,442	0,0666
74,01	63,44	1,462	1,438	0,0688
73,00	62,57	1,457	1,435	0,0708
72,39	62,05	1,455	1,432	0,0722
71,24	61,06	1,450	1,429	0,0740
69,96 *)	60,00	1,444	1,423	0,0760
69,20	59,31	1,441	1,419	0,0771
68,00	58,29	1,435	1,414	0,0784
67,00	57,43	1,430	1,410	0,0796
66,00	56,57	1,425	1,405	0,0806
65,07	55,77	1,420	1,400	0,0818
64,00	54,85	1,415	1,395	0,0830
63,59	54,50	1,413	1,393	0,0833
62,00	53,14	1,404	1,386	0,0846
61,21	52,46	1,400	1,381	0,0850
60,00	51,43	1,393	1,374	0,0854
59,59	51,08	1,391	1,372	0,0855

*) Formel: $(4HO + NO_5)$.

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO, NO_5	NO_5	bei 0°	bei 15°	
58,88	50,47	1,387	1,368	0,0861
58,00	49,71	1,382	1,363	0,0864
57,00	48,86	1,376	1,358	0,0868
56,10	48,08	1,371	1,353	0,0870
55,00	47,14	1,365	1,346	0,0874
54,00	46,29	1,359	1,341	0,0875
53,81 *)	46,12	1,358	1,339	0,0875
53,00	45,40	1,353	1,335	0,0875
52,33	44,85	1,349	1,331	0,0875
50,99	43,70	1,341	1,323	0,0872
49,97	42,83	1,334	1,317	0,0867
49,00	42,00	1,328	1,312	0,0862
48,00	41,14	1,321	1,304	0,0856
47,18	40,44	1,315	1,298	0,0850
46,64	39,97	1,312	1,295	0,0848
45,00	38,57	1,300	1,284	0,0835
43,53	37,31	1,291	1,274	0,0820
42,00	36,00	1,280	1,264	0,0808
41,00	35,14	1,274	1,257	0,0796
40,00	34,28	1,267	1,251	0,0786
39,00	33,43	1,260	1,244	0,0775
37,95	32,53	1,253	1,237	0,0762
36,00	30,86	1,240	1,225	0,0740
35,00	29,29	1,234	1,218	0,0729
33,86	29,02	1,226	1,211	0,0718
32,00	27,43	1,214	1,198	0,0692
31,00	26,57	1,207	1,192	0,0678
30,00	25,71	1,200	1,185	0,0664
29,00	24,85	1,194	1,179	0,0650
28,00	24,00	1,187	1,172	0,0635
27,00	23,14	1,180	1,166	0,0616
25,71	22,04	1,171	1,157	0,0593
23,00	19,71	1,153	1,138	0,0520
20,00	17,14	1,132	1,120	0,0483
17,47	14,97	1,115	1,105	0,0422
15,00	12,85	1,099	1,089	0,0336

*) Formel: $(7 HO + NO_5)$.

100 Thle. enthalten		Dichte		Contraction.
HO,NO_5	NO_5	bei 0°	bei 15°	
13,00	11,14	1,085	1,077	0,0316
11,41	9,77	1,075	1,067	0,0296
7,22	6,62	1,050	1,045	0,0206
4,00	3,42	1,026	1,022	0,0112
2,00	1,71	1,013	1,010	0,0055
0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000

Ueber das spec. Gew. der Essigsäure bei verschiedenem Wassergehalte ist von A. C. Oudemans *) eine umfassende Arbeit geliefert worden, worin derselbe die Resultate früherer Untersuchungen zusammenstellt, sowie die Bereitung des zu seinen Versuchen dienenden reinen Essigsäurehydrats, die Methode der Untersuchung und deren Resultate mittheilt. Aus der verdienstvollen Abhandlung sei hier das interessante Resultat angegeben, dass das Maximum der Densität der Gemenge von Essigsäure und Wasser in keinem Zusammenhange steht mit einem festen Aequivalenz-Verhältniss von $C_4H_4O_4$ und Wasser. — In Betreff der Methode, welche der Verf. zur spec. Gewichtsbestimmung anwandte, dem Verfahren zur Darstellung der reinen Essigsäure etc. etc. müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

Oudemans gibt ausserdem noch 41 Tabellen über die Densitäten der Mischungen von Essigsäurehydrat und Wasser, welche den Procentgehalt bei den Temperaturen 0° bis 40° C. enthalten. Wir theilen hiervon die für die Temperaturen 15° und 20° C. mit, welche für die am häufigsten vorkommenden Fälle ausreichend erscheinen.

*) „Das specifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser.“ Bonn 1866, Max Cohen und Sohn.

I. Gehalt an Essigsäurehydrat bei 15° C.

Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.
0	0,9992	+15	34	1,0459	+11	68	1,0725	+ 4
1	1,0007	15	35	1,0470	11	69	1,0729	4
2	1,0022	15	36	1,0481	11	70	1,0733	4
3	1,0037	15	37	1,0492	10	71	1,0737	3
4	1,0052	15	38	1,0502	11	72	1,0740	2
5	1,0067	16	39	1,0513	10	73	1,0742	2
6	1,0083	15	40	1,0523	10	74	1,0744	2
7	1,0098	15	41	1,0533	10	75	1,0746	1
8	1,0113	14	42	1,0543	9	76	1,0747	1
9	1,0127	15	43	1,0552	10	77	1,0748	0
10	1,0142	15	44	1,0562	9	78	1,0748	0
11	1,0157	14	45	1,0571	9	79	1,0748	0
12	1,0171	14	46	1,0580	9	80	1,0748	— 1
13	1,0185	15	47	1,0589	9	81	1,0747	1
14	1,0200	14	48	1,0598	9	82	1,0746	2
15	1,0214	14	49	1,0607	8	83	1,0744	2
16	1,0228	14	50	1,0615	8	84	1,0742	3
17	1,0242	14	51	1,0623	8	85	1,0739	3
18	1,0256	14	52	1,0631	7	86	1,0736	5
19	1,0270	14	53	1,0638	8	87	1,0731	5
20	1,0284	14	54	1,0646	7	88	1,0726	6
21	1,0298	13	55	1,0653	7	89	1,0720	7
22	1,0311	13	56	1,0660	6	90	1,0713	8
23	1,0324	13	57	1,0666	7	91	1,0705	9
24	1,0337	13	58	1,0673	6	92	1,0696	10
25	1,0350	13	59	1,0679	6	93	1,0686	12
26	1,0363	12	60	1,0685	6	94	1,0674	14
27	1,0375	13	61	1,0691	6	95	1,0660	16
28	1,0388	12	62	1,0697	5	96	1,0644	19
29	1,0400	12	63	1,0702	5	97	1,0625	21
30	1,0412	12	64	1,0707	5	98	1,0604	24
31	1,0424	12	65	1,0712	5	99	1,0580	27
32	1,0436	11	66	1,0717	4	100	1,0553	
33	1,0447		67	1,0721				

II. Gehalt an Essigsäurehydrat bei 20° C.

Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.	Proc.	Dens.	Diff.
0	0,9983	+14	34	1,0426	+11	68	1,0679	+ 4
1	0,9997	15	35	1,0437	11	69	1,0683	3
2	1,0012	14	36	1,0448	10	70	1,0686	3
3	1,0026	15	37	1,0458	10	71	1,0689	2
4	1,0041	14	38	1,0468	10	72	1,0691	2
5	1,0055	14	39	1,0478	10	73	1,0693	2
6	1,0069	15	40	1,0488	10	74	1,0695	2
7	1,0084	14	41	1,0498	9	75	1,0697	2
8	1,0098	14	42	1,0507	9	76	1,0699	1
9	1,0112	14	43	1,0516	9	77	1,0700	0
10	1,0126	14	44	1,0525	9	78	1,0700	0
11	1,0140	14	45	1,0534	9	79	1,0700	— 1
12	1,0154	14	46	1,0543	8	80	1,0699	1
13	1,0168	13	47	1,0551	8	81	1,0698	2
14	1,0181	14	48	1,0559	8	82	1,0696	2
15	1,0195	13	49	1,0567	8	83	1,0694	3
16	1,0208	14	50	1,0575	8	84	1,0691	3
17	1,0222	13	51	1,0583	7	85	1,0688	4
18	1,0235	13	52	1,0590	7	86	1,0684	5
19	1,0248	13	53	1,0597	7	87	1,0679	5
20	1,0261	13	54	1,0604	7	88	1,0674	6
21	1,0274	13	55	1,0611	7	89	1,0668	8
22	1,0287	12	56	1,0618	6	90	1,0660	8
23	1,0299	13	57	1,0624	6	91	1,0652	9
24	1,0312	12	58	1,0630	6	92	1,0643	11
25	1,0324	12	59	1,0636	6	93	1,0632	12
26	1,0336	12	60	1,0642	6	94	1,0620	14
27	1,0348	12	61	1,0648	5	95	1,0606	17
28	1,0360	12	62	1,0653	5	96	1,0589	19
29	1,0372	11	63	1,0658	5	97	1,0570	21
30	1,0383	11	64	1,0663	4	98	1,0549	24
31	1,0394	11	65	1,0667	4	99	1,0525	28
32	1,0405	11	66	1,0671	4	100	1,0497	
33	1,0416		67	1,0675				

Bestimmung der Gerbsäure. An die vielen schon bekannten Methoden der Gerbsäurebestimmung hat sowohl Franz Schulze*) als auch R. Pribram**) noch ein neues Verfahren gereiht. Ersteres beruht auf der Messung der Menge einer titrirten Leimlösung, welche nöthig ist, die in dem Wasserauszuge einer bestimmten Quantität Lohrinde oder eines anderen gerbsäurehaltigen Materials enthaltene Gerbsäure gerade zu fällen. Mit einer einfachen Leimlösung ***) und dem nicht weiter präparirten Gerbsäureauszuge lässt sich diess nicht bewerkstelligen, da theils die Fällungen wegen der nothwendigen grösseren Verdünnung der Lösungen zu unvollständig sind, theils schon lange vor Beendigung der Reaction nicht mehr unterschieden werden kann, ob bei fernerem Zutröpfeln der Leimlösung der Niederschlag sich noch vermehrt. Diese Fehler können dadurch beseitigt werden, dass man zuvor sowohl die Leimlösung als auch den Gerbsäureauszug mit soviel Salmiak sättigt, als sie aufzulösen vermögen. Hierdurch bezweckt man, dass beim Vermischen beider Flüssigkeiten diese noch in sehr verdünntem Zustande einen Niederschlag geben, letzterer sich gut zusammenballt und rasch absetzt.

Die Titerflüssigkeit wird durch Auflösen von 10 Grm. reiner bei 105° C. getrockneter Galläpfel-Gerbsäure in concentrirter Salmiaklösung dargestellt und das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz reiner Salmiaklösung auf 1 Liter gebracht. In gleicher Weise bereitet man die Leimlösung, indem man 10 Grm. bei 105° getrockneten weissen Leims in concentrirter Salmiaklösung auflöst und dann durch weiteren Zusatz reiner Salmiaklösung auf 1000 CC. verdünnt. Von der Gerbsäurelösung bringt man nun 10 CC. in ein Becherglas, schüttet dazu etwa einen Theelöffel voll weissen Sandes oder Glaspulver †) und lässt nun unter Umrühren von der Leimlösung hinzufliessen, bis die Entstehung

---

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 182, p. 155 u. 158.

**) Wittstein's Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. Bd. XV, p. 520.

***) Zur Herstellung der Haltbarkeit der Leimlösung zur Gerbsäurebestimmung nach dem älteren Verfahren benutzt Aug. Vogel jun. einen Zusatz von Zinkvitriol. Seine Vorschrift zur Bereitung dieser zinkhaltigen Leimlösung findet sich im 2ten Hefte des 16ten Bandes vom neuen Repertorium für Pharmacie, p. 66, mitgetheilt.

†) Am besten empfiehlt sich nach dem Verf. der bekannte Braunkohlensand, nachdem er durch Abschlämmen der staubigen Beimischungen, sowie durch Auskochen mit Salzsäure und nachheriges Glühen gehörig gereinigt ist.

eines Niederschlages nicht mehr deutlich beobachtet werden kann. So lange noch keine genügende Menge Leimlösung vorhanden ist, senkt sich der Niederschlag nur langsam, und nach mehr als einer Minute ist die darüber stehende Flüssigkeit noch nicht klar; beim Eintröpfeln von Leimlösung tritt noch deutliche Fällung ein. Je näher man dem Sättigungspunkte kommt, um so beschleunigter zeigt sich beim ruhigen Stehen des Gemisches die Sedimentirung, bis letztere schon innerhalb weniger als einer halben Minute erfolgt, so dass nach diesem kurzen Zeitraume der zähflockig gewordene Niederschlag zu Boden gesunken und die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Die Titrirung ist nun beendigt und die verbrauchte Menge Leimlösung wird an der Burette abgelesen. Um nun die Gerbsäure in der Lohrinde z. B. quantitativ zu bestimmen, hat man letztere zunächst zu zerkleinern. Der Verf. bedient sich hierzu eines sogen. Hufraspels. 2 Grm. des Rindenpulvers werden mit etwa 20 CC. Wasser 10 Min. lang gekocht, auf ein kleines Filter gebracht und hier mit soviel kochendem Wasser nachgewaschen, dass die Gesammtmenge des Filtrates gegen 50 CC. beträgt. Mit dieser Flüssigkeit wird, nachdem sie kalt die zur Sättigung nöthige Menge von Salmiak aufgenommen hat, in der oben beschriebenen Weise verfahren. Würden z. B. 12 CC. der titrirten Leimlösung verbraucht, so entsprächen diese 0,120 Grm. Gerbsäure oder für 1 Grm. Rinde 60 Mgrm, d. i. 6 Proc. *).

Der Verf. fand nach dieser Methode z. B. in Fichtenlohe von 50—70 Jahre alten Bäumen 5 Proc., in gehackter Eichenlohe von 24—30 Jahre alten Bäumen 8,1 Proc., dessgleichen in 120—180 Jahre alten Bäumen 12,3 Proc. etc. Gerbsäure. In wiefern die Resultate dieser Methode der Gerbsäurebestimmung mit denen anderer Methoden übereinstimmen, hat der Verf. nicht mitgetheilt.

R. Príbram **) gebraucht zur Bestimmung der Gerbsäure Bleizuckerlösung, welche sämmtliche Gerbstoffe vollständig niederschlägt. Ausser diesen werden zwar noch viele Säuren gefällt, doch lässt sich dieses nachtheilige Verhalten bei der Eichenrinde z. B. leicht beseitigen. Nach den Untersuchungen von Eckert enthält diese Rinde ausser

---

*) Die Leimlösung, welche der Verf. gebrauchte, war zufällig von der Beschaffenheit, dass sie fast genau einem gleichen Volumen Gerbsäurelösung entsprach.

**) a. a. O.

Gerbsäure noch Citronensäure, Pectinsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, welche alle durch Bleizucker gefällt werden. Da aber zur Bestimmung der Gerbsäure immer nur wässerige Auszüge der Pflanzentheile benutzt werden, worin nach Eckert Pectinsäure und Oxalsäure nicht enthalten sind und die übrigen genannten Säuren nur in sehr geringen Mengen auftreten, so kommt deren nachtheiliger Einfluss nicht weiter in Betracht; dasselbe gilt auch von den Humussäurebestandtheilen.

Die quantitativen Versuche des Verf. erstrecken sich nun auf die Galläpfelgerbsäure, die Knoppern und die Eichenrinde; sie ergeben, dass sein Verfahren nur eine approximative Genauigkeit zulässt.

1 Grm. käufliche Galläpfelgerbsäure wurde zuerst einige Stunden lang einer Temperatur von 120° C. ausgesetzt um alles hygroskopische Wasser zu entfernen. Es hinterblieben 0,894 Grm. Diese löste man in 200 Grm. Wasser und mischte eine Auflösung von 2 Grm. Bleizucker in 100 Grm. Wasser auf einmal hinzu. Der gelbliche flockige Niederschlag sonderte sich bald gut ab und die überstehende Flüssigkeit wurde auf weiteren Zusatz von Bleizucker nicht mehr, durch Gerbsäure aber wiederum stark getrübt. Zur vollständigen Fällung jener 0,894 Grm. Gerbsäure waren also die angewandten 2 Grm. Bleizucker mehr als hinreichend. — Die Galläpfelgerbsäure hat die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ (oder $C_{54}H_{19}O_{31} + 3\,HO$) und daher das Aeq. 618. Der krystallisirte Bleizucker hat das Aeq. 190; 0,894 Grm. Säure und 2 Grm. Bleizucker stehen ungefähr in dem stöchiometrischen Verhältnisse von 1 Aeq. : 7 Aeq., denn $0{,}894 : 0{,}200 = 618 : 1382$ ($7 . 190 = 1330$). Der in diesem Verhältnisse von Säure und Bleizucker erzeugte Niederschlag konnte nicht so basisch sein, weil die darüberstehende Flüssigkeit noch viel freien Bleizucker enthielt.

Der Niederschlag wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe keine saure Reaction mehr annahm, (in welchem Zeitpunkte es auch durch Schwefelsäure keine Trübung mehr erlitt) und zum Trocknen zunächst auf mehrfach zusammengelegtes Druckpapier gebracht. Bei diesem Trocknen ist eine Vorsichtsmaassregel nöthig. Das gerbsaure Bleioxyd hat nämlich, wie viele andere amorphe Niederschläge, die Eigenschaft, beim Trocknen zu harzartig spröden Massen zusammenzuschrumpfen, sich dann theilweise vom Papier abzulösen, zahlreiche Risse zu bekommen und dabei feine Splitterchen in die Luft zu entsenden. Wenn daher der Niederschlag in den dünnsten Lagen trocken zu werden anfängt, so muss

man das Filter zu einem Halbkreis zusammenlegen, die offnen Ränder umbiegen und nun erst dem weiteren Austrocknen überlassen. Der lufttrockne Niederschlag wurde darauf noch während einer Stunde auf 120—130° C. erhitzt und dann gewogen. Das Gewicht betrug 1,65 Grm. Die Bestimmung des Bleies geschah durch mässiges Glühen, Befeuchten mit Salpetersäure und darauffolgendes nochmaliges vorsichtiges Glühen. Es resultirten 0,82 Grm. Bleioxyd, entsprechend 0,83 Grm. Gerbsäure. Der Procentgehalt des käuflichen Präparates an wasserfreier Säure war somit 83. Das gefundene Verhältniss von Bleioxyd und Gerbsäure enthält etwas mehr Base als der Formel $5 PbO + C_{54}H_{19}O_{31}$ entspricht.

Bei der Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzentheile genügt es, davon 1 Grm. im gröblich gepulverten, lufttrocknen Zustande zu verwenden; ebenso genügt 1 Grm. Bleizucker zur Ausfällung.

Bezüglich der Knoppern als auch der Eichenrinde erinnert der Verf. daran, dass ihr Gerbstoff mit dem der Galläpfel nicht identisch ist, und daher die Abweichungen in der Zusammensetzung ihrer Bleiverbindungen von der unter ganz gleichen Bedingungen bereiteten Bleiverbindung der Galläpfelgerbsäure wahrscheinlich in der verschiedenen Constitution der Gerbsäure begründet sind. Will man also genaue Resultate haben, so darf man sich nicht damit begnügen, die Bleiniederschläge zu wägen und ihren Gerbsäuregehalt nach der Zusammensetzung der unter gleichen Bedingungen bereiteten Bleiverbindung der Galläpfelgerbsäure zu berechnen, sondern man muss stets noch den Bleioxydgehalt besonders ermitteln; das an dem bei 120 — 130° C. getrockneten Niederschlage dann Fehlende ist die Menge der Gerbsäure.

Statt den Niederschlag zu wägen, kann man ihn auch messen und verwandelt das Verfahren hierdurch in ein volumetrisches, welches dann empfehlenswerth sein wird, wenn es sich um eine rasche und nur beiläufige Prüfung handelt. Bei seiner Anwendung verfährt man folgendermassen:

1 Grm. der grob gepulverten Substanz wird mit 20 Grm. Wasser eine Stunde lang heiss digerirt, in ein etwa 200 CC. fassendes, je 1 bis 2 CC.-weise graduirtes Cylinderglas filtrirt, so lange nachgewaschen, bis die gesammte Flüssigkeit 100 CC. beträgt, dazu 50 CC. einer 1 Grm. Salz enthaltenden Bleizuckerlösung gemischt, das Glas 18 Stunden der Ruhe überlassen, der von dem Niederschlage nun eingenommene Raum abgelesen, und hiernach aus der folgenden Tabelle der Procentgehalt der Substanz an Gerbsäure ermittelt.

Tabelle

um aus dem Volum des erhaltenen Bleiniederschlages den Procentgehalt der Substanz an Gerbsäure sofort zu ersehen.

Niederschlag in CC.	Entsprechend Gerbsäure in Proc.	Niederschlag in CC.	Entsprechend Gerbsäure in Proc.	Niederschlag in CC.	Entsprechend Gerbsäure in Proc.
2	0,83	35	19,16	68	46,66
3	1,25	36	20,00	69	47,50
4	1,66	37	20,83	70	48,33
5	2,08	38	21,66	71	49,16
6	2,50	39	22,50	72	50,00
7	2,92	40	23,33	73	50,83
8	3,33	41	24,16	74	51,66
9	3,75	42	25,00	75	52,50
10	4,16	43	25,83	76	53,33
11	4,58	44	26,66	77	54,16
12	5,00	45	27,50	78	55,00
13	5,42	46	28,33	79	55,83
14	5,83	47	29,16	80	56,66
15	6,25	48	30,00	81	57,50
16	6,66	49	30,83	82	58,33
17	7,08	50	31,66	83	59,16
18	7,50	51	32,50	84	60,00
19	7,91	52	33,33	85	60,83
20	8,33	53	34,16	86	61,66
21	8,75	54	35,00	87	62,50
22	9,16	55	35,83	88	63,33
23	9,58	56	36,66	89	64,16
24	10,00	57	37,50	90	65,00
25	10,83	58	38,33	91	65,83
26	11,66	59	39,16	92	66,66
27	12,50	60	40,00	93	67,50
28	13,33	61	40,83	94	68,33
29	14,16	62	41,66	95	69,16
30	15,00	63	42,50	96	70,00
31	15,83	64	43,33	97	70,83
32	16,66	65	44,16	98	71,66
33	17,50	66	45,00	99	72,50
34	18,33	67	45,83	100	73,33

KO, CO_2	+	NaO, CO_2	CC. NO_5	KO, CO_2	+	NaO, CO_2	CC. NO_5
0,70	+	0,30	15,79	0,34	+	0,66	17,37
0,69	+	0,31	15,83	0,33	+	0,67	17,41
0,68	+	0,32	15,88	0,32	+	0,68	17,46
0,67	+	0,33	15,92	0,31	+	0,69	17,50
0,66	+	0,34	15,97	0,30	+	0,70	17,55
0,65	+	0,35	16,01	0,29	+	0,71	17,59
0,64	+	0,36	16,05	0,28	+	0,72	17,63
0,63	+	0,37	16,10	0,27	+	0,73	17,67
0,62	+	0,38	16,14	0,26	+	0,74	17,71
0,61	+	0,39	16,19	0,25	+	0,75	17,76
0,60	+	0,40	16,23	0,24	+	0,76	17,80
0,59	+	0,41	16,27	0,23	+	0,77	17,84
0,58	+	0,42	16,32	0,22	+	0,78	17,89
0,57	+	0,43	16,36	0,21	+	0,79	17,93
0,56	+	0,44	16,41	0,20	+	0,80	17,97
0,55	+	0,45	16,45	0,19	+	0,81	18,02
0,54	+	0,46	16,49	0,18	+	0,82	18,06
0,53	+	0,47	16,54	0,17	+	0,83	18,10
0,52	+	0,48	16,58	0,16	+	0,84	18,15
0,51	+	0,49	16,63	0,15	+	0,85	18,19
0,50	+	0,50	16,67	0,14	+	0,86	18,23
0,49	+	0,51	16,71	0,13	+	0,87	18,27
0,48	+	0,52	16,76	0,12	+	0,88	18,32
0,47	+	0,53	16,80	0,11	+	0,89	18,36
0,46	+	0,54	16,85	0,10	+	0,90	18,40
0,45	+	0,55	16,89	0,09	+	0,91	18,45
0,44	+	0,56	16,93	0,08	+	0,92	18,49
0,43	+	0,57	16,98	0,07	+	0,93	18,53
0,42	+	0,58	17,02	0,06	+	0,94	18,58
0,41	+	0,59	17,07	0,05	+	0,95	18,62
0,40	+	0,60	17,11	0,04	+	0,96	18,66
0,39	+	0,61	17,15	0,03	+	0,97	18,71
0,38	+	0,62	17,20	0,02	+	0,98	18,75
0,37	+	0,63	17,24	0,01	+	0,99	18,80
0,36	+	0,64	17,28	0,00	+	1,00	18,84
0,35	+	0,65	17,33				

Die Benutzung dieser Tabelle ergibt sich aus folgendem Beispiel: Nach der Analyse waren in 6,911 Grm. Pottasche 5,1134 Grm. kohlensaure Alkalien enthalten und hatten letztere 79 CC. Säure erfordert;

berechnet man nun nach der Proportion 5,1134 : 1,0 = 79 : x wieviel 1 Grm. erfordert haben würde und sucht die sich ergebende Zahl oder die ihr am nächsten kommende in der Tabelle auf, so erfährt man den Gehalt an kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron in Proc., sobald man die nebenstehenden Werthe mit 100 multiplicirt. x ist in unserem Falle 15,45; in der Tabelle steht als nächstkommende Zahl 15,44, welcher 22 Proc. NaO, CO_2 und 78 Proc. KO, CO_2 entsprechen. Nimmt man die nächststehende Zahl 15,48, welcher 23 Proc. NaO, CO_2 und 77 Proc. KO, CO_2 entsprechen, zu Hülfe, so findet man den Gehalt an kohlensaurem Natron zu 22,25 Proc., den an kohlensaurem Kali zu 77,75 Proc. Die in der untersuchten Pottasche enthaltenen kohlensauren Alkalien ergeben sich somit durch eine einfache Proportion.

Unterscheidung von Wolle und Baumwolle in Geweben und Garnen. Nach C. Liebermann*) verwendet man hierzu zweckmässig Rosanilinlösung, welche man nach A. W. Hofmann's Vorgang erhält, wenn man Fuchsinlösung mit Alkalilauge kocht. Für diesen speciellen Zweck löst man unter Kochen einige Gramme Fuchsin in einer Unze Wasser. Zu der kochenden Flüssigkeit wird tropfenweise Kalilauge (oder Natronlauge) gegeben bis erstere farblos erscheint und dann von dem sich bildenden flockigen Niederschlag abfiltrirt. Die erhaltene Lösung hält sich in einem verkorkten Fläschchen beliebig lange und braucht bei neuer Benutzung nur erwärmt zu werden (beim Erkalten scheiden sich Krystallflitter von Rosanilin ab), obwohl auch diess nicht unumgänglich nöthig ist.

Bei der Prüfung von Wolle und Baumwolle oder gemischtem Garn taucht man diess einige Secunden in die womöglich warme Rosanilinlösung, spült es mit kaltem Wasser gut ab und beobachtet nun, dass die Wolle roth gefärbt ist, die Baumwolle aber nicht die mindeste Färbung zeigt. Man kann nach dem Trocknen in einem gemischten Gewebe jeden einzelnen Faden bequem mit blossem Auge verfolgen und als Wolle oder Baumwolle erkennen; in gemischtem Garn, der sog. Vigogne, mit einem Fadenzähler z. B. jede einzelne der so feinen Woll- und Baumwollfasern von einander unterscheiden. Da man bis zur höchsten Intensität des Fuchsins ausfärben kann, so ist diese Methode nach dem Verf. auch noch für gefärbte Garne meist anwendbar. Seide verhält sich der Wolle, Leinen und andere vegetabilische Fasern

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 181, p. 133.

verhalten sich der Baumwolle gleich. Mit Fuchsinlösung, worauf Böttger*) eine Methode zur Erkennung einer Beimischung von Baumwolle in weissen leinenen Geweben gegründet hat, konnte der Verf. keine erfolgreichen Resultate erlangen, da sich im dichten Gemisch des Gewebes die Baumwollfaser stets zu gleicher Zeit mit der Wolle anfärbt.

Bestimmung des Quecksilbers in der Quecksilbersalbe (unguentum hydrargyri cin.). G. Pile**) führt diese Bestimmung wie A. Neidhart***) und O. Löw †) durch die Ermittelung des spec. Gewichts aus. Man bringt in ein 1000-Granfläschchen etwa 100 Gran der Salbe und schmilzt diese durch gelindes Erwärmen. Nach dem Erkalten wägt man den Piknometer, füllt ihn mit Wasser von 60° F. (15,50 C.) und wägt wiederum. Hat man auf diese Art das spec. Gewicht bestimmt, so ergibt sich das Verhältniss zwischen Fett und Quecksilber aus folgender Tabelle:

Spec. Gew.	Auf 10 Thle. Fett kommt Quecksilber:	Spec. Gew.	Auf 10 Thle. Fett kommt Quecksilber:
0,981	1	1,393	6
1,065	2	1,471	7
1,147	3	1,548	8
1,229	4	1,625	9
1,311	5	1,700	10

Nach diesen Angaben findet man den Quecksilbergehalt grösser wie nach der Tabelle von Löw. Letzterer gibt z. B. an, dass bei einem spec. Gewicht von 1,31 auf 2 Thle. Fett 0,838 Thle. Quecksilber kommen; nach des Verf. Tabelle bei Annahme der Zahl 1,311 würden auf dieselbe Menge Fett 1 Thl. Quecksilber kommen. Auf 10 Thle. Fett beim spec. Gewicht 1,31 der Salbe beträgt nach Löw

*) Diese Zeitschrift Jahrg. IV, p. 239.

**) Chem. News 1866, Nr. 340, p. 273.

***) N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 20, p. 208.

†) Diese Zeitschrift Jahrg. III, p. 235.

die Quecksilbermenge 5. 0,838 = 4,19 Theile, beim spec. Gewicht 1,39 : 5,120 Theile u. s. w.

Bestimmung des Morphins im Opium. Die Methode von Guillermond*), welche nach den Versuchen von Roussille als sehr genau bezeichnet wird, leidet an dem Uebelstande, dass sie viel Zeit erfordert. Um rascher zum Ziele zu gelangen, schlägt Roussille**) folgendes modificirte Verfahren vor: 15 Grm. Opium werden mit 25 Grm. kochendem Wasser bis zur vollständigen Zertheilung behandelt, darauf 60 Grm. kochender Alkohol von 40° (Grade nach?) hinzugefügt und etwa eine Stunde damit digerirt. Die Flüssigkeit wird nun durch Leinwand filtrirt, der Rückstand zunächst nochmals mit 10 Grm. Wasser und 60 Grm. Alkohol wie vorher behandelt und endlich mit 50 Grm. kochendem absolutem Alkohol extrahirt. Die verschiedenen Filtrate werden vereinigt, nach dem Erkalten filtrirt, auf 1/3 eingedampft und nach dem Erkalten wiederum filtrirt. Gibt man jetzt 10 Grm. Ammoniak (Ammoniakflüssigkeit, spec. Gew.?) hinzu und verdampft über Schwefelsäure, so erhält man nach Verlauf von drei Tagen Morphinkrystalle, die mit Aether und Wasser ausgewaschen und dann gewogen werden.

Nach diesem Verfahren erhielt der Verf. innerhalb drei Tagen bei sechs hintereinander ausgeführten Proben dieselben Resultate, wie nach dem ursprünglich Guillermond'schen Verfahren, welches mehr als fünf Tage beansprucht.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Darstellung des Hämins aus dem Blute und den qualitativen Nachweis minimaler Blutmengen. Um Häminkrystalle in grösseren Mengen zu erhalten, verfährt J. Gwosdew***) in folgender Weise: Getrocknetes und gepulvertes defibrinirtes Blut oder Blutkuchen wird mit 1/5 seines Gewichts reinen kohlensauren Kalis fein

*) Siehe Seite 258.
**) Chem. News 1866, Nr. 357, p. 162.
***) Centralblatt für med. Wissenschaft. 1866, p. 772.

zerrieben, darauf mit 93- bis 94procentigem Alkohol bei 40 bis 45° C. digerirt, die erhaltene rothe Wittich'sche Hämatinlösung abfiltrirt und der Rückstand noch einmal in derselben Weise behandelt. Verdünnt man die Lösung jetzt auf mehr wie das doppelte Volum und versetzt mit Essigsäure, so fällt der Farbstoff in braunen Flocken nieder, die darauf, bei 100° C. getrocknet, mit 1/5 Kochsalz und 20 bis 30 Theilen Eisessig verrieben und bei 60° C. digerirt werden, wobei sich der Farbstoff vollständig in Häminkrystalle (salzsaures Hämatin) verwandelt. — Diese Trennung des Farbstoffs vor der Behandlung mit Eisessig und Kochsalz ist auch für den Nachweis minimaler Blutmengen zu empfehlen. Man stellt sich aus dem Object, wie oben angegeben, eine Wittich'sche Lösung dar, fällt sie durch Neutralisation mit Essigsäure und behandelt den Niederschlag, wie sonst das Blut, auf dem Objectträger mit Eisessig. Auch wenn man die alkoholische Lösung, ohne sie vorher zu fällen, direct auf dem Objectträger eintrocknet und den Rückstand mit oder ohne Zusatz von Chlornatrium mit Eisessig erhitzt, erhält man die Krystalle. Im Spectralapparat untersucht zeigt die alkoholische Lösung den charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien C und D. — Alkohol von 93 Proc., der längere Zeit über kohlensaurem Kali gestanden hat, löst die Krystalle bei 40° C. zu einer granatrothen Flüssigkeit, die beim Neutralisiren mit Essigsäure wieder den amorphen Niederschlag und eingetrocknet und mit Eisessig erhitzt, wieder Häminkrystalle liefert. Die Farbstofflösung bläuet mit ozonisirtem Terpentinöl die Guajactinktur stark. Man kann diese nicht ganz sicher das Blut kennzeichnende Reaction als Vorprobe benutzen, um zu sehen ob es sich lohnt, in einem schwach gefärbten alkoholischen Extract die Darstellung der Häminkrystalle zu versuchen *). — Um in getrockneten Blutflecken die Blutzellen sichtbar zu machen, empfiehlt Gwosdew die Behandlung mit einem Gemisch von Aether und Amylalkohol, welches getrocknete Blutkörperchen nicht zerstört, sondern als rothe Körperchen hervortreten lässt, sobald man die Blutschollen zertheilt. Chloroform wirkt ähnlich.

Ueber das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im normalen Körper. Radziejewsky **) hat hierüber eine grosse Reihe sehr werthvoller Untersuchungen nach folgender Methode angestellt: Den

---

*) Vergl. diese Zeitschrift Bd. 2, p. 459.

**) Archiv f. pathol. Anat. Bd. 36, p. 1.

Thieren wurden die dampfend warmen Untersuchungsobjecte entnommen, unter Alkohol mit der Scheere zerschnitten und in das 3—4 fache Volumen Spiritus hineingeschüttet. Nach 24 Stunden wurde die Reaction der Gewebe auf folgende Weise geprüft: Ein Tropfen des spirituosen Extracts wurde auf Lackmuspapier ausgebreitet und die Farbe des inneren Kreises als die entscheidende betrachtet; die schärfste Reaction war aber diese: Auf zwei Uhrgläsern wurden einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgebreitet und von der Peripherie her mit der Pipette vorsichtig einige Tropfen der blauen Lackmustinktur dem einen, und der rothen dem anderen Glase hinzugefügt. Der an der Berührungsstelle entstehende Farbenwechsel bestimmte die Reaction. War diese festgestellt, so wurden die Gewebe mit dem Hackmesser zerhackt und mit obiger Quantität Alkohol zu einem sehr feinen Brei angerührt. Resistentere Gewebe, wie das der Lunge und der Muskeln, wurden mit Sand und dann erst mit Alkohol zerrieben. Der Brei wurde wieder 24 Stunden bei Seite gestellt, um die in Spiritus löslichen Stoffe auszuziehen, vor allem also Leucin und Tyrosin, die bei Anwesenheit anderer löslicher Stoffe, ebenfalls vom Alkohol aufgenommen werden. Die Masse wurde jetzt colirt, der Rückstand ausgepresst und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Dieses Extract, dessen Reaction wieder geprüft ward, wurde unter Zusatz einer Spur Essigsäure, um die Albuminate vollkommener coaguliren zu lassen, auf dem Wasserbade eingedampft, bis es unter bräunlicher Färbung die Syrupconsistenz annahm. Das Abdampfen muss mit Vorsicht geleitet werden, denn nur aus einem schwach gefärbten Rückstande krystallisirten nach 24 Stunden das vorhandene Leucin und Tyrosin heraus, aus einem dunkel gefärbten niemals. Die Krystalle wurden durch Behandlung mit starkem heissem Alkohol, worin Tyrosin unlöslich ist, von einander geschieden, auf einem Filter gesammelt und durch Aether vom Fett gereinigt. Das aus der alkoholischen Lösung erhaltene Leucin war dann für die betreffenden Reactionen hinreichend rein; das Tyrosin wurde nochmals in heissem Wasser gelöst und nach dem Krystallisiren, zur Scheidung von anderen Stoffen, in kohlensaurem Ammon gelöst, aus dem es freiwillig herauskrystallisirte. Zeigte der syrupartige Rückstand jedoch auch unter dem Mikroskop keine Krystallisation, so wurde derselbe mit Wasser aufgenommen, mit Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat, wenn nöthig, mit Ammon gesättigt und mit Bleiessig behandelt. Das zweite mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreite Filtrat wurde eingedampft und auf Harnstoff, Leucin und Tyrosin untersucht. Der durch Bleiessig entstandene

Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Es wurde hier gewöhnlich Harnsäure und Taurin, zuweilen jedoch auch Leucin gefunden. — Zur Erkennung des Leucins diente seine charakteristische Gestalt unter dem Mikroskop; (concentrische, scharf contourirte Kugeln, angefüllt mit feinen, radienartig angeordneten Nadeln), — seine Fähigkeit bei 170° C. zu sublimiren und der Geruch nach Valeronitril beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Tyrosin machte sich kenntlich durch die feinen radiären Doppelgarbenbüschel und die Hoffmann'sche Reaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. — Leucin wurde gefunden im Pancreas, in der Milz, den Lymphdrüsen, Speicheldrüsen, in der Schild- und Thymusdrüse, in der Leber, zweifelhaft in den Nieren; es fehlte in den Hoden, Lungen, Herz und anderen Muskeln, im Gehirn, Blut, Urin, Speichel und Galle. Tyrosin ist nirgends im normalen Körper nachzuweisen gewesen. Der Fundort für Leucin sind die Stätten des regsten Stoffwechsels, vor Allem die Drüsen.

Neue Anwendung der Spectralanalyse. Bence Jones*) versuchte die Anwendung der Spectralanalyse, um den Uebergang einzelner Körper vom Blute aus in die Gewebe des Körpers zu verfolgen und erhielt namentlich bei dem jetzt häufig in der Medicin angewandten Lithion bemerkenswerthe Resultate. Chlorlithium wurde an Meerschweinchen, deren einzelne Körpertheile keine Spur dieses Metalls erkennen liessen, in einer Gabe von 1/2 Gran pro Tag verfüttert. Nach 3 Tagen konnte das Lithion in jedem Theile des Körpers aufgefunden werden, selbst in den gefässlosen Geweben, wie in den Knorpeln, der Hornhaut, der Krystalllinse. Von zwei Meerschweinchen von derselben Grösse und demselben Alter erhielt das eine 3 Gran Chlorlithium und wurde 8 Stunden darauf getödtet. Das andere Thier erhielt kein Lithion. Ein äusserst kleines Stückchen der Linse, der zwanzigste Theil eines Stecknadelkopfes, vom ersten Thierchen liess im Spectrum das Lithion mit aller Schärfe entdecken und bewies dessen Anwesenheit sogar im Innern der Krystalllinse, während die ganze Linse des anderen Thieres auch nicht eine Spur dieses Metalls entdecken liess. Eine Herzkranke nahm 15 Gran citronensaures Lithion 36 Stunden und

*) Aus „The Chemist and Druggist“ durch die Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins Bd. 4, p. 261.

ebensoviel noch einmal 6 Stunden vor ihrem Tode. Das Blut gab eine schwache Lithionreaction, ein Gelenkknorpel dagegen eine sehr deutliche. Ein anderer Kranker nahm 10 Gran kohlensaures Lithion 5 1/2 Stunden vor dem Tode. Die halbe Linse zeigte nur schwache, ein Gelenkknorpel dagegen sehr deutliche Lithionreaction.

Aehnliche Versuche stellte Lamy *) an. Verschiedene Thiere, Hunde, Enten und Hühner, wurden mit kleinen Mengen von schwefelsaurem Thallium vergiftet und in den meisten Fällen genügten linsengrosse Stücke von der Darmwand, den Muskeln, der Leber und den Knochen, um das Thallium im Spectralapparate sogleich an seiner glänzend grünen Linie zu erkennen.

Ueber Concremente im Schweinefleische. In Folge der mikroskopischen Fleischschau hat man im Schweinefleisch verschiedene Concremente gefunden, die bei der Untersuchung auf Trichinen möglicher Weise zu Täuschungen Veranlassung geben können. Fasst man die Beobachtungen derartiger, im Aeussern ähnlicher Concremente zusammen, so lassen sich ungefähr folgende Eintheilungen machen:

1. Kalkablagerungen, welche entweder aus phosphorsaurem oder aus kohlensaurem Kalk oder aus beiden zugleich bestehen. Hierher gehören die von Leuckart als untergegangene Trichinen erkannten Formen, welche die eigenthümliche Kapselgestalt der Trichinen mehr oder weniger deutlich erkennen lassen. Ferner diejenigen Ablagerungen, welche von Leuckart als verkalkte Finnenbälge, von Kühne als pathologische Neubildungen angesehen worden und zu denen auch die von Begemann **) beobachteten und untersuchten Concremente gehören. Letztere, die sich in reichlicher Menge in einem Stück Schweinefleisch befanden, bestanden aus kohlensaurem Kalk mit geringen Mengen von phosphorsaurem Kalk und erreichten zuweilen die Grösse eines Stecknadelkopfes.

2. Ablagerungen von Margarin und Stearin (vielleicht Tyrosin), welche nach Leuckart erst durch den Process des Pöckelns und Räucherns entstehen sollen. Aehnliche Ablagerungen sah Begemann auch in einem Stück Rindfleisch, welches eine auffallend rothe Färbung besass und als der beginnenden Fäulniss verdächtig verworfen worden war.

*) Compt. rend. T. 57, p. 442.

**) Archiv d. Pharm. Bd. 177, p. 205.

3. Die von Virchow *) beschriebenen Ablagerungen, die Kühne bei der chemischen Untersuchung aus Guanin bestehend fand, daher Virchow diese Krankheit der Schweine als Guaningicht bezeichnet.

Ueber die Entstehung der Myelinformen. Versetzt man nach Beneke **) reines Cholesterin mit Seifenwasser (30—45 Milligrm. gewöhnliche englische Seife in 3 CC. destillirtem Wasser gelöst), so entwickelt es in kurzer Zeit unter dem Mikroskop die schönsten Myelinformen. Man prüft zunächst das Cholesterin nach Zusatz eines Tropfens Wasser für sich unter dem Mikroskop. Das Seifenwasser erwärmt man zweckmässig vorher etwas und prüft es ebenfalls zunächst für sich. Sehr schön gelingt der Versuch, wenn ein mit der stärkeren Seifenlösung versetztes Präparat einige Stunden liegen bleibt und dann mit einem Tropfen Wasser benetzt wird. — Durch Zusatz einer Säure (verdünnter Essigsäure etc.) werden die Myelinformen sofort zerstört. In anderen Fällen können aber durch verdünnte Essigsäure dieselben Formen entwickelt werden. Es wurde z. B. ein alkoholisch-ätherischer Gehirnauszug in Wasser aufgenommen, die emulsive Flüssigkeit mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der so erhaltene Rückstand entwickelte mit verdünnter Essigsäure sehr schön die Myelinformen. Beneke glaubt aus Obigem der Ansicht Liebreich's ***) entgegen treten zu müssen, nach welcher die Quellungsphänomene mit dem Cholesterin nicht in unbedingtem Zusammenhange stehen. Irrthümlich ist jedenfalls Liebreich's Behauptung, dass sich überall dort, wo sich Myelinformen finden, das Protagon darstellen lassen wird.

Ref. †) gelangte in Betreff des Protagons zu denselben Resultaten wie Beneke; Myelinformen lassen sich mit grosser Leichtigkeit ohne Protagon herstellen, aber auch das Cholesterin ist dazu durchaus nicht immer nothwendig, wie die folgenden Versuche beweisen. Bringt man auf das Objectgläschen ein kleines Tröpfchen reine, oder auch schon gelb gewordene Oelsäure, bedeckt mit einem nicht zu kleinen Deckgläschen und lässt darauf von der Seite etwas Ammon zutreten, so zeigen sich sofort die wunderbarsten Formen, deren allmähliche Entwickelung zu den interessantesten mikroskopischen Erscheinungen

---

*) Dessen Archiv Bd. 35, p. 359.

**) Archiv f. wiss. Heilk. Bd 2, p. 379.

***) Diese Zeitschrift Bd. 4, p. 173.

†) Archiv f. path. Anatom. Bd. 36, p. 303.

gehört, die lange den Beobachter fesseln kann. Im polarisirten Lichte glänzen die Formen, sobald man ein Gypsblättchen zu Hülfe nimmt, in den prachtvollsten Farben. Ich habe mir die Oelsäure zu diesem Zwecke selbst aus krystallisirtem ölsaurem Baryt mit Salzsäure und Aether rein dargestellt, allein auch käufliche gibt dasselbe schöne Resultat. Wendet man statt Oelsäure ein an Oelsäure reiches Fett, Olivenöl, Mandelöl etc. an, so entstehen mit Ammon dieselben Formen, allein viel langsamer und kleiner. Im letzten Falle bedarf man eine 300fache Vergrösserung, während bei reiner Oelsäure eine 80fache vollständig genügt. — Das Myelin ist jedenfalls keine chemische Form, sondern ein physikalisches Phänomen, welches unzweifelhaft auf sehr mannigfaltige Weise hervorgerufen werden kann. (N.)

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Untersuchung milchhaltiger Flüssigkeiten auf Metalle. Nach Elsner*) versetzt man milchhaltige Flüssigkeiten, Milch, Milchkaffee, Milchchocolade, die auf Metalle untersucht werden sollen, mit einigen Tropfen Essigsäure und erwärmt bis sich das Caseïncoagulum gut abgesetzt hat. Das Filtrat ist jetzt nur schwach gelblich gefärbt und kann, nach dem Verdünnen mit Wasser, sogleich mit den gewöhnlichen Reagentien auf Metalle untersucht werden. Die Niederschläge sollen mit den ihnen zukommenden Farben erscheinen. Hat man sogenannten schwarzen Kaffee zu untersuchen, so muss das braune Infusum zunächst entfärbt werden. Diess gelingt nach Elsner leicht und vollständig durch Zusatz von etwas Milch, Versetzen mit Essigsäure und Erwärmen, wodurch die über dem käseartigen Niederschlag stehende Flüssigkeit klar und zu den Reactionen geschickt wird. Dieses Verfahren ist nach Elsner bei weitem den in solchen Fällen gewöhnlich angewendeten, die Flüssigkeit durch Chlor oder Kochen mit Salpetersäure zu entfärben, vorzuziehen. Allein es genügt nicht nur die über dem Caseïncoagulum stehende Flüssigkeit zu untersuchen, es muss auch der Niederschlag auf einen Metallgehalt geprüft werden. Das ausgewaschene Coagulum wird zu diesem Zwecke mit reiner Salzsäure von 1,21 spec.

*) Polyt. Notizblatt 1866, p. 254.

Gewicht digerirt. Das meist bläulich violette Filtrat wird sodann verdünnt und mit den gewöhnlichen Reagentien untersucht. Man vermeide bei allen diesen Untersuchungen die Einwirkung der Salpetersäure oder des Königswassers. Elsner operirte mit salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd, Kupfervitriol, Bleizucker, Brechweinstein, Zinnchlorür und arseniger Säure. Die Methode war die oben beschriebene. Nur beim Silber färbte sich die klare Flüssigkeit sehr bald rosenroth, später bräunlich roth, ebenso färbte sich der anfangs weisse Niederschlag beim Silber mehr oder weniger braun; die Niederschläge bei den übrigen Metallen bleiben weiss. In dem von dem Caseïncoagulum erhaltenen Filtrat liessen sich sämmtliche Metalle mit Ausnahme des Silbers, welches als Chlorsilber zurückbleibt, leicht nachweisen. Ueberhaupt fand der Verfasser in allen Fällen, die arsenige Säure ausgenommen, sowohl in dem Filtrat als auch in dem Coagulum Metallgehalt. Was die arsenige Säure anlangt, so fand man ihr Vorhandensein durch die gewöhnlichen Reagentien deutlich in der von Käse abfiltrirten Flüssigkeit, aber in dem völlig ausgewaschenen Coagulum nicht; war sie also zu Anfang in dem Niederschlage, so kann sie durch Auswaschen entfernt werden.

Vergiftungen durch ätzende Säuren und deren chemische Ausmittelung. A. Buchner *) sucht durch fünf Fälle von Vergiftungen mit ätzenden Säuren, Salpetersäure und Schwefelsäure, den Beweis zu liefern, dass die chemische Nachweisung einer derartigen Vergiftung bei weitem nicht so leicht gelingt als man bisher geglaubt hat, und zwar aus dem Grunde, weil von den ätzenden Säuren in den Leichen der damit Getödteten entweder nur sehr wenig oder nichts mehr angetroffen wird. Die Ursache liegt wohl zunächst darin, dass von einer so schnell zerstörend wirkenden Flüssigkeit gewöhnlich nur wenig verschluckt und dass von dem Verschluckten, wie die äusseren Corrosionen zeigen, immer der grösste Theil sogleich wieder erbrochen wird, ja dass in Folge der eintretenden krampfhaften Contractionen des Schlundes das Schlingen so gehindert ist, dass sehr häufig von dem Gifte kaum etwas in den Magen gelangt. Dann tritt der Tod immer erst einige Stunden, ja manchmal sogar erst einige Tage nach der Vergiftung ein, und während dieser Zeit wird dem Vergifteten meistens so viel Wasser oder andere einhüllende Flüssigkeit gereicht, dass dadurch die ätzende

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 15, p. 241.



Säure, abgesehen von anderen (chemischen) Veränderungen, die sie bei ihrer Einwirkung auf die Gewebe erleiden kann (bei der Salpetersäure z. B. Bildung von Xanthoproteïnsäure. N.), jedenfalls bedeutend verdünnt wird. Verdünnte Säuren aber werden schnell resorbirt und eben so schnell, mehr oder minder verändert, mit dem Harn aus dem Körper entleert. Die Ausscheidung des Giftes auf diese Weise kann bis zum Eintritt des Todes eine so vollständige sein, dass Buchner sie als die Hauptursache betrachtet, wesshalb man in den Eingeweiden der mit einer corrosiven Säure Vergifteten gewöhnlich nichts mehr vom Gifte aufzufinden vermag.

Corrosive Säuren sollen in Bayern häufig zur Abtreibung der Leibesfrucht versucht werden, so beschreibt Buchner einen Fall, wo zu diesem Zwecke Salpetersäure getrunken worden war und ausserdem eine zu gleichem Zwecke bestimmte Flüssigkeit, die 6 1/4 Proc. Schwefelsäurehydrat enthielt.

Ueber die Entdeckung der Phosphors in gerichtlichen Fällen. W. Herapath *) will sich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt haben, dass phosphorsaure Salze durch Zink und Schwefelsäure reducirt werden, dass das dabei entweichende Gas Phosphorwasserstoff enthalte und mithin die Dusart'sche Reaction auf Phosphor, die Grünfärbung der Wasserstoffflamme, in gerichtlichen Fällen gänzlich unbrauchbar sei. Herapath experimentirte zunächst mit reiner gut gebrannter Knochenerde, die mit verdünnter Salzsäure und Zink in einer tubulirten Retorte behandelt wurde. Als das entweichende Gas durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet wurde, trübte sich diese nach wenigen Minuten und bald schied sich ein schwarzes Pulver aus, in welchem Herapath, nach der Behandlung mit Salpetersäure, Silber und Phosphorsäure nachweisen konnte. Derselbe Versuch wurde mit löslichen phosphorsauren Verbindungen, Phosphorsäurehydrat, phosphorsaurem Natron, phosphorsaurem Natron-Ammon, sowie mit klein zerschnittenen Schafsdärmen vorgenommen und jedesmal ein Silberniederschlag erhalten, in welchem deutlich Phosphor nachgewiesen werden konnte. Diese Resultate sind im höchsten Grade befremdend. Herapath gibt nicht an, dass er zuvor sein Zink auf einen etwaigen Phosphorgehalt geprüft habe. Phosphorhaltiges Zink aber, welches, mit Schwefelsäure behandelt, eine deutliche unzweifelhafte Grünfärbung der Wasserstoff-

*) Pharm. Journ. and Trans. 1865. VII. 57.

flamme bewirkt, ist im Handel nicht allzu selten. Schon Blondlot*), welcher die Dusart'sche Reaction einer genauen Prüfung unterwarf, macht darauf aufmerksam und auch Fresenius und ich**) haben bei unserer Arbeit „Ueber die Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen“ häufig ein Zink zu beobachten Gelegenheit gehabt, welches für die Dusart'sche Reaction absolut unbrauchbar war. Wir haben damals ein faules menschliches Eingeweide zum Nachweis etwa vorhandener phosphoriger Säure tagelang mit chemisch reinem Zink und Schwefelsäure behandelt und das entweichende Gas durch Silberlösung geleitet, allein der reichlich gebildete schwarze Niederschlag gab in einem zweiten Apparat mit approbirtem Zink und Schwefelsäure behandelt, nicht die leiseste Phosphorreaction. Ich werde, sobald es meine Zeit erlaubt, die Herapath'schen Versuche wiederholen, bis dahin möge man getrost die von Fresenius und mir***) empfohlene Abscheidung des etwa vorhandenen unoxydirten Phosphors befolgen, bei welcher ein Irrthum nicht möglich ist und die Dusart'sche Reaction Vorzügliches leistet. Schliesslich muss ich auch noch bemerken, dass uns häufig gewöhnliches oder nur oberflächlich ausgezogenes Filtrirpapier ganz unzweideutige Phosphorsäurereactionen mit saurer Molybdänsäurelösung gab †).

Nachweisung des Strychnins. Das Verfahren von v. Uslar und Erdmann zur Abscheidung des Strychnins etc. aus organischen Massen ist nach Dragendorff ††) zweckmässig dahin abzuändern, dass nach Ausscheidung des Alkaloïds durch Ammon statt Amylalhohol Benzin angewendet wird, im Uebrigen aber zur Reindarstellung des Alkaloids ganz so verfahren wird wie bei Anwendung des Amylalkohols. Bei 40 bis 50° C. wurden die Operationen stets beschleunigt. Das Benzin, welches lange nicht so nachtheilig auf die Athmungsorgane einwirkt wie der Amylalkohol, ist auch in seiner lösenden Eigenschaft, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, vorzuziehen:

Bei 15° C. lösen

100 Th.	reiner Aether	0,080	Th.	reines krystallisirtes Strychnin.
100 „	„ Amylalkohol	0,550	„	„ „ „
100 „	reines Benzin	0,607	„	„ „ „

---

*) Diese Zeitschrift Bd. 1, p. 129.

**) Ebendaselbst p. 340 Anmerkung.

***) a. a. O. p. 344.

†) a. a. O. p. 338.

††) Pharm. Zeitschr. f. Russland Bd. 5, p. 77.

Amorphes frisch gefälltes Strychnin ist aber entschieden in allen drei Mitteln leichter löslich. Auch zur quantitativen Bestimmung leistet die Anwendung des Benzins treffliche Dienste. So ergaben sich 0,397 Gran durch Behandlung mit Benzin aus wässrigen Lösungen von zuvor abgewogenen 0,4 Gran Strychnin. Auch in einem Falle, wo Magnesia usta statt Ammon zur Neutralisation diente, resultirten 0,4291 Gran Strychnin aus 0,431 Gran in Arbeit genommenem. — Das Benzin muss möglichst rein, besonders frei von Kohlenwasserstoffen mit höherem Siedepunkte sein. Das tauglichste Benzin, das den Siedepunkt + 81° C. hat und schon bei einigen Graden unter 0 gefriert, ist das aus dem Steinkohlentheer bereitete, es darf durchaus nicht den penetranten Geruch des aus dem Erdöl durch Destillation gewonnenen Präparats, wie es häufig jetzt im Handel vorkommt, haben. Nach dem Verdunsten darf es keinen Rückstand lassen und schliesslich muss es eine bedeutende Menge Asphalt auflösen können. — Ausser der bekannten Reaction auf Strychnin mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali etc. bezeichnet Dragendorff noch folgende Reactionen: Jodkalium und Quecksilberjodid, welche zu der von Alkohol, Essigsäure und Ammon freien Lösung des schwefelsauren Strychnins gesetzt, einen gelben amorphen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag geben, ferner Eichengerbsäure, welche einen amorphen weissen, Platinchlorid und Goldchlorid, welche einen gräulichen, und Chlorwasser, welches einen weissen Niederschlag gibt.

Die Anwesenheit von Brucin ist auf die Reaction des Strychnins von Einfluss und kann dieselbe sogar unter gewissen Umständen undeutlich machen. Sind beide Alkaloïde vorhanden, in dem Maasse, wie sie in den bezüglichen Rohwaaren vorkommen, so ertheilt die Gegenwart des Brucins bei angegebenem Reactionsverfahren der blauvioletten Färbung nur einen röthlichen Schein. Für die gerichtliche Chemie ist auch die Miterkennung des etwa vorhandenen Brucins von Wichtigkeit und dürfte folgendes Verfahren sehr zu empfehlen sein. Der Rückstand auf dem Uhrgläschen wird in 1—2 CC. Wasser, dem 1 Tropfen Salpetersäure zugesetzt ist, gelöst und dieser Lösung in einem Proberöhrchen Schwefelsäure mit der Vorsicht zugefügt, dass letztere unterhalb der ersteren bleibt. Bei Gegenwart von Brucin ist unbeschadet etwa vorhandenen Strychnins eine prächtig rothe Färbung der Zwischenfläche wahrzunehmen, die allmählich in eine gelbe übergeht und durch Zinnchlorür in blauviolett verwandelt wird. Chlorwasser bringt in einer Brucinlösung eine rothe, allmählich verschwindende, beim Erwärmen wieder erscheinende Färbung hervor. Brucin, welches

von Benzin leichter aufgenommen wird als das Strychnin und durch seine Gegenwart auch vortheilhaft auf die Löslichkeit des letzteren einwirkt, wird von diesem getrennt, indem man die Lösung beider in Schwefelsäure mit Ammon übersättigt. Beim Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks an der Luft scheidet sich fast reines Strychnin aus.

Soll nun ausgemittelt werden, ob namentlich Brechnüsse zur Vergiftung gedient haben, so muss für diesen Fall das Mikroskop entscheiden. Bei 100facher Vergrösserung findet man alsdann in den zu prüfenden Massen die charakteristischen Härchen, die den Samen bedecken. Diese Haare sind einzellig, am Grunde aufgeblasen und belegt mit einer netzartigen Schicht, durch welche, einer Schraube ähnliche nach oben sich erhebende Risse gehen. Oben verengen sie sich mit einem Male und verwandeln sich in unter schiefem Winkel umgebogene, lange, walzenförmige und abgestumpfte Röhrchen, die wenigstens 12mal länger sind als die bauchigen Grundlagen, welche senkrecht auf der Umhüllung der Samen ausgebreitet sind. Die oben erwähnten Risse gehen vom Grunde aus auf das Härchen selbst über und setzen sich so lange fort, dass sie, meistens zu 10, der Länge nach einander parallele Bärtchen bilden, die entweder gerade oder etwas schraubenförmig gerichtet sind. Die Bärtchen, ziemlich fest im Durchschnitt, stellen Seiten vor, die je zu vieren stumpf und unter sich mit einer feinen Umhüllung verbunden sind, aber bei der Behandlung mit ätzenden Laugen frei werden.

Schliesslich erwähnt Dragendorff noch die Reactionsempfindlichkeit des Strychnins bei Gegenwart von Morphin oder Santonin und zwar desshalb, weil ersteres als Gegengift zuweilen angewendet wird, letzteres aber in Folge mehrerer, in letzterer Zeit dadurch vorgekommenen Vergiftungen, stets auf eine Beimischung von Strychnin geprüft werden muss. Morphin soll nach Rose's Versuchen die Reaction des Strychnins ein wenig verdecken, so zwar, dass, wenn sich noch eine empfindliche Reaction bei 0,00006 Gran reinem Strychnin zeigt, ein Gemisch aus gleichen Theilen Morphin und Strychnin, letzteres noch bei 0,00002 Gran und ein Gemisch aus 20 Th. Morphin und 1 Th. Strychnin, letzteres noch bei 0,0002 Gran erkennen lässt. Bei solchen Gemischen lässt sich ausser Benzin auch das Chloroform zur Abscheidung anwenden, welches Strychnin und Brucin nach den Versuchen von Dragendorff und Rodgers *) bei weitem mehr löst als das Mor-

*) Journ. de Chimie médicale 1866, p. 371.

phin. Das Santonin besitzt jedoch nach Dragendorff's Versuchen keinen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Strychninreaction und lässt sich von diesem durch verdünnte Schwefelsäure, die das Santonin nicht löst, trennen.

Zur mikroskopischen Diagnose der Samenflecken. Zur Feststellung, ob verdächtige Flecken von Sperma herrühren oder nicht, kann bekanntlich nur das Mikroskop ein entscheidendes Resultat geben und dieses auch nur dann, wenn es gelingt, vollkommen erhaltene Samenfäden mit Kopf und Schwanz im natürlichen Zusammenhange zu entdecken. Häufig ist jedoch dieses bei alten Flecken, wenn man dieselben nach Koblank's Methode mit destillirtem Wasser aufweicht und die ausgedrückten Tropfen mit dem Mikroskop untersucht, nicht der Fall. Man sieht nicht selten eine grosse Anzahl von rundlichen und elliptischen Körperchen, die ganz das Aussehen der Köpfe von Samenfäden haben, mitunter auch wohl einzelne getrennte sehr feine Fäden, die man leicht für die Schwanzenden halten kann, allein beide Gebilde im Zusammenhang zu finden und dadurch zur Gewissheit zu gelangen, kostet nicht selten viel Zeit und Geduld. Pincus *) hat nun gefunden, dass dieser Umstand nicht allein einer, durch die Eintrocknung bewirkten mechanischen Destruction der Samenfäden zuzuschreiben ist, wodurch beim Wiederaufweichen die Schwanzenden entweder leichter verloren gehen oder schneller chemisch zerfallen, sondern, dass noch viele der scheinbar spoliirten Körper ihre Fäden besitzen und wo diess der Fall ist, letztere auch leicht sichtbar gemacht werden können. Pincus fand nämlich bei einer gerichtlichen Untersuchung eine grosse Anzahl Köpfe und nur nach stundenlangem Suchen an zweien derselben Andeutungen von fadenförmigen Fortsetzungen, allein als nach einigen Tagen das Objectglas, auf welchem das Deckgläschen fest aufgetrocknet war, zum zweiten Mal untersucht wurde, fanden sich jetzt eine Menge der deutlichsten Samenzellen mit Kopf- und Schwanzenden im Zusammenhange. Bei Wiederholung des Versuchs ergab sich ganz dasselbe Resultat; zuerst sah man die Körper ohne die fadenförmigen Fortsätze, nach 2 Tagen konnte der Ungeübteste die vollständigen Samenzellen erkennen und die sehr scharf und dunkel gezeichneten langen Fäden bis in ihre feinsten Ausläufe verfolgen. — Es scheint demnach, dass die fadenförmigen Fortsätze der Samenzellen, die ihrer

*) Vierteljahresschrift f. gerichtliche u. öffentliche Medicin. Neue Folge. Bd. 5, p. 347.

Feinheit, ihrer Durchsichtigkeit und ihrer Refractionsverhältnisse wegen selbst im frischen Zustande sich nicht besonders scharf unter dem Mikroskop markiren, beim Eintrocknen unter gewöhnlichen Verhältnissen in freier Luft bis zur völligen Unwahrnehmbarkeit zusammenschrumpfen, und dass sie nur langsam nnd schwer sich wieder mit Wasser imbibiren und aufquellen, wobei dann wieder ihre Refractionsverhältnisse für Licht stärker entgegentreten. Bei dem sehr langsamen und ruhigen Eintrocknen unter dem Deckgläschen mögen Veränderungen vorgehen, welche die Permeabilität für Licht wesentlich ändern, ohne die durch den aufgequellten Zustand bedingten Grössenverhältnisse zu alteriren, so dass sie nun aus beiden Ursachen deutlicher sichtbar sind.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

R. Fresenius.

Atomgewicht des Tantals. Das Atomgewicht des Tantals ist von Marignac*) neu bestimmt worden und zwar durch Analyse des wohl krystallisirten und vollkommen reinen Kaliumtantalfluorids. Da es sich zeigte, dass bei dieser Verbindung die Menge des an Kalium gebundenen Fluors zu der Menge des an Tantal gebundenen sich verhält wie 2 : 5, so folgte daraus die Formel 2 KF, TaF_5. Die bei 100° getrocknete und gewogene Menge des Salzes wurde mit der gleichen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und allmählich, zuletzt auf etwa 400° erhitzt, bis die völlig flüssige Masse durch Verdampfung des Schwefelsäureüberschusses wieder völlig fest geworden war. Durch Kochen mit Wasser löste man alsdann das doppelt schwefelsaure Kali und durch starkes Glühen verwandelte man das vollkommen ausgewaschene, körnige und ein wenig krystallinische Tantalsäure-Sulfat in reine Tantalsäure. Das Filtrat und die Waschwasser wurden in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand bis zum Schmelzen des neutralen schwefelsauren Kalis erhitzt und dieses gewogen. Bei vier Proben des mit der grössten Sorgfalt dargestellten und gereinigten Salzes wurden erhalten für 100 Theile desselben:

---

*) Siehe Seite 384, Anmerkung.

	Tantalsäure.	Schwefelsaures Kali.
	56,50	44,37
	56,75	44,35
	56,55	44,22
	56,56	44,24
Mittel	56,59	44,29

Aus den Tantalsäuremengen berechnet sich, wenn man das Salz als $2\,KF, TaF_5$ und die Tantalsäure als $Ta_2\Theta_5$ betrachtet, für letztere das Atomgewicht 444,6, betrachtet man sie aber als TaO_5 222,3. Als Atomgewicht des Tantals aber ergibt sich 182,3.

Geht man andererseits bei der Berechnung von den Mengen des erhaltenen schwefelsauren Kalis aus, so findet man als Atomgewicht des Kaliumtantalfluorids 392,8 und somit für Tantal 181,8.

Der Verf. bestimmte das Atomgewicht sodann auch durch Analysen des Ammoniumtantalfluorids. Da er dasselbe aber von Kaliumtantalfluorid nicht absolut frei erhielt, so war für dessen geringe Menge, welche bestimmt wurde, eine Correction nöthig. Es lieferten:

Grm. der Verbindung.	Tantalsäure.	Schwefels. Kali.
1,000	0,630	0,006
2,153	1,360	0,009
2,032	1,284	0,009
2,016	1,278	0,004

Hieraus folgt nach angebrachter Correction:

Ammoniumtantalfluorid.	Tantalsäure.		
0,986	0,622	=	63,08 Proc.
2,133	1,349	=	63,24 »
2,012	1,273	=	63,27 »
2,007	1,273	=	63,42 »
	Mittel		63,25 Proc.

Somit verlieren 100 Theile Ammoniumtantalfluorid, wenn sie in Tantalsäure übergehen, 36,75 Proc. — Dieser Verlust entspricht dem Austritt von $2\,NH_4$ und $7\,F = 169$ und dem Eintritt von $5\,O = 40$, somit einer Differenz von 129. Man erhält nun die Gleichung

$$36{,}75 : 100 = 129 : x.$$

$x = 351{,}0$ ist somit das Atomgewicht des Ammoniumtantalfluorids. Zieht man davon ab die Summe der Atomgewichte von $2\,NH_4$ und $7\,F$ mit zusammen 169, so resultirt als Atomgewicht des Tantals 182. — Diese Zahl, welche gleichzeitig dem Mittel der oben erwähnten Bestimmungen entspricht, betrachtet Marignac als die anzunehmende.

Wendet man die Marignac'sche Betrachtungsweise, dass Tantalsäure $Ta_2\Theta_5$ oder (O = 8) TaO_5 und folgeweise Tantalchlorid $TaCl_5$ ist, auf die von H. Rose ausgeführte Analyse des Tantalchlorids an, so ergibt sich für Tantal die Zahl 172. Nach Marignac erklärt sich der Unterschied dadurch, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das von H. Rose analysirte Tantalchlorid Niobchlorid enthielt.

Die Zusammensetzung der Tantalsäure ist nach der Marignac'schen Formel und dem von ihm neu ermittelten Atomgewichte somit die folgende:

Ta	182	oder	Ta_2	364	81,98
O_5	40		Θ_5	80	18,02
	222			444	100,00

Das von Berzelius durch starkes Glühen der Tantalsäure in einem Kohlentiegel erhaltene braune Oxyd, welches beim Rösten wieder in Tantalsäure übergeht, hat die Formel TaO_4 oder $Ta\Theta_2$, das durch Glühen von Tantalsäure im Schwefelkohlenstoffdampf erhaltene Schwefeltantal die Formel TaS_4 oder TaS_2, das Chlortantal ist $TaCl_5$, das Kalium-Tantalfluorid $2\,KF, TaF_5$, die daraus beim Erhitzen mit Wasser sich bildende unlösliche Verbindung $2\,KF, TaF_5 + TaO_5$ oder $2(2\,KF, TaF_5) + Ta_2\Theta_5$. Die Formel des krystallisirbaren löslichen Kalisalzes wird $4\,KO, 3\,TaO_5 + 16\,HO$ oder $4\,K_2\Theta, 3\,Ta_2\Theta_5 + 16\,H_2\Theta$, die des daraus durch Glühen und Auswaschen erhaltenen unlöslichen Kalisalzes KO, TaO_5 oder $K_2\Theta, Ta_2\Theta_5$ u. s. w.

Atomgewicht des Niobiums. Auf S. 384 u. f. dieses Jahrgangs habe ich die allgemeinen Resultate mitgetheilt, zu denen Marignac bei Untersuchung der Niobmineralien gekommen ist, auch die Methode angegeben, welche er zur Trennung der Tantalsäure, Niobsäure und Titansäure angewandt hat. Hier bespreche ich die von ihm ausgeführte Bestimmung des Niob-Atomgewichts. Dasselbe ist bereits früher von H. Rose und von R. Hermann bestimmt worden und finden sich die betreffenden Mittheilungen im 4. Jahrg. dies. Zeitschr. S. 268. — Marignac hegte die Ueberzeugung, dass in Folge der angewandten mangelhaften Trennungsmethoden die von Beiden untersuchten Niobverbindungen nicht rein, sondern tantal- vielleicht auch titanhaltig gewesen seien; er gründete seine Bestimmung auf die Analyse des Kalium-Nioboxyfluorids, weil diese Verbindung gut krystallisirt und in Folge dessen leichter als andere Niobverbindungen rein darzustellen ist. Auch gestaltet sich die Analyse einfach, indem man das Salz nur mit Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mit

Wasser zu behandeln braucht, um das Niob als Niobsäure und das Kali als schwefelsaures Kali bestimmen zu können.

Nichtsdestoweniger hält er die von ihm gefundene Zahl noch nicht für absolut, sondern nur für annähernd richtig und zwar deshalb, weil es ihm nicht gelang, die geringe Menge des dem Kalium-Nioboxyfluorid beigemengten Kaliumtitanfluorids anders als durch Krystallisation zu scheiden. In Folge dessen schwankten auch die für Niobsäure (Nb_2O_5) erhaltenen Zahlen bei Untersuchung der ersten Krystallisationen des Salzes zwischen 268 und 266 und verminderten sich dann noch weiter, so auf 264 und bei der letzten Krystallisation, die beim Umkrystallisiren von 150 Grm. des Salzes erhalten wurde, und nur noch 1 oder 2 Grm. betrug, bis auf 250. Diese letzten Krystallisationen lösten sich aber weit schwieriger als das reine Kalium-Nioboxyfluorid und lieferten, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, eine Masse, deren wässrige Lösung sich beim Abdampfen trübte. — Offenbar waren also die letzten Krystallisationen reich an der Titanverbindung und Marignac hält daher die Zahl 268, welche die ersten Krystallisationen lieferten, für die richtigste. — Was nun die Formel der Niobsäure und in Folge dessen die Grösse des Niob-Atomgewichts betrifft, so stützt sich die von den früheren Meinungen abweichende Ansicht Marignac's auf die Thatsache, dass im Kalium-Niobfluorid, einem wasserfreien Salze, das an Kalium gebundene Fluor zu dem an Niob gebundenen sich verhält wie 2 : 5. In Folge dessen erhält dieses Salz die Formel $2\,KF, NbF_5$, das Oxyfluorid die Formel $2\,KF, NbOF_3$ oder ($O = 8$) $2\,KF, NbO_2F_3$ und die Niobsäure die Formel Nb_2O_5 oder ($O = 8$) NbO_5. Das Atomgewicht des Niobs ergibt sich alsdann aus der Gleichung $268 = 80 + 2\,Nb$ und berechnet sich somit zu 94.

Eine Bestätigung, dass diese Zahl der Wahrheit sehr nahe kommt, liegt in der Analyse des von Deville dargestellten und von Marignac analysirten gelben Niobchlorids. Aus dem Nachstehenden ergibt sich, dass die bei der Analyse dreier Proben erhaltenen Zahlen überaus nahe mit denen übereinstimmen, welche unter Zugrundelegung des Atomgewichts 94 für Niob die Berechnung liefert.

Es wurde erhalten:

	I.	II.	III.	Berechnung.
Chlor	65,28	65,23	65,22	65,38
Niobsäure	49,39	49,34	—	49,35

Die bei der 3ten Portion abgeschiedene Niobsäure wurde nicht gewogen, sondern in Kalium-Nioboxyfluorid verwandelt. Marignac

erhielt dabei nur Krystalle von gleicher Art, welche nach Form und Löslichkeit reines Kalium-Nioboxyfluorid waren.

H. Rose erhielt bei der Analyse des gelben Niobchlorids im Mittel 59,23 Chlor, — Hermann fand in der weissen Chlorverbindung, welche er als Nb_2Cl_3 betrachtet, im Mittel 50,09 Proc. Chlor. Marignac gibt dieser Verbindung, gestützt auf die von Deville und Troost ausgeführte Dampfdichtebestimmung und Analyse derselben, die Formel $Nb\Theta Cl_3$ oder $(O = 8)$ NbO_2Cl_3, und ihr Chlorgehalt beträgt somit, unter Zugrundelegung des Atomgewichts 94 für Niob, 49,16 Proc.

Alle diese Angaben von Marignac werden von Hermann in seinen „Bemerkungen zu Marignac's Untersuchungen über Niobium und Ilmenium *)" mehr oder weniger bestritten. Aus seiner Abhandlung hebe ich namentlich die andere Deutung hervor, welche er der Analyse der von Marignac als Kalium-Nioboxyfluorid bezeichneten Verbindung gibt. Diese Verbindung betrachtet Hermann als 2 KF, $Nb_2F_3 + 2$ aq. und indem er in der Marignac'schen Analyse das gefundene Kalium, Fluor und Wasser addirt und die Differenz, nämlich 36,49 Proc., als Niob in die Rechnung einführt, gelangt er für Niob zu der Zahl 52,96 $(H = 1)$, während seine Bestimmungen 52,8 ergaben. — Auf die von Marignac direct aus der Verbindung abgeschiedene Metallsäure, im Mittel 44,36 Proc., ist dabei nicht Rücksicht genommen. Berechnet man nun nach der Hermann'schen Anschauung und seinem Niob-Atomgewicht, wieviel Metallsäure 100 Th. des Fluordoppelsalzes hätten liefern müssen, so findet man 43,66, also eine Differenz gegenüber dem gefundenen Mittel von 0,70 Proc., während nach der Marignac'schen Anschauung und seinem Niob-Atomgewicht 44,49 hätten gefunden werden müssen, was von dem gefundenen Mittel nur um 0,13 Proc. abweicht.

Dass der Chlorgehalt des gelben Niobchlorids nach dem Hermann'schen Atomgewicht und unter Annahme seiner Formel $NbCl_3$ 66,83 Chlor enthalten müsste, während Marignac nur 65,22—65,28 fand, mag hier auch nochmals erwähnt werden.

---

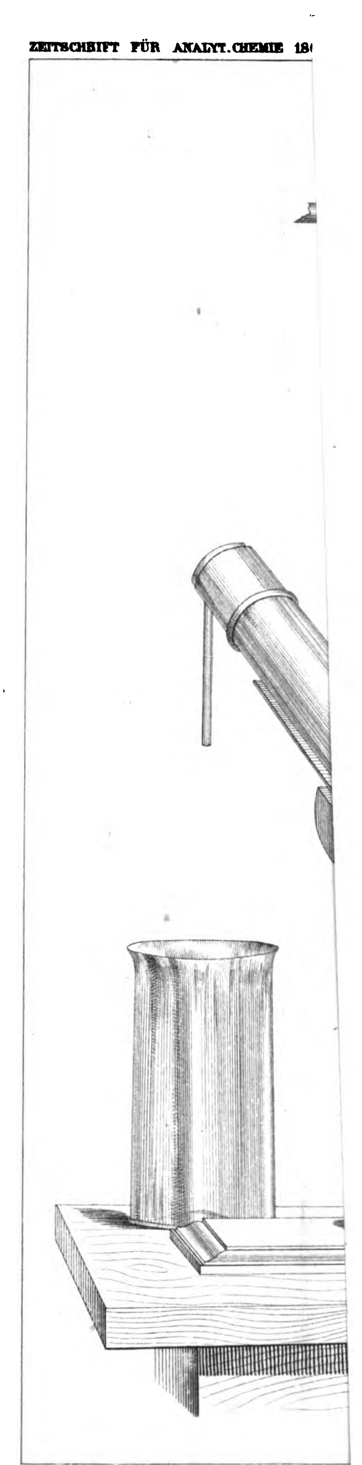
*) Journ. f. prakt. Chem. 99. 21.

Corrigenda:

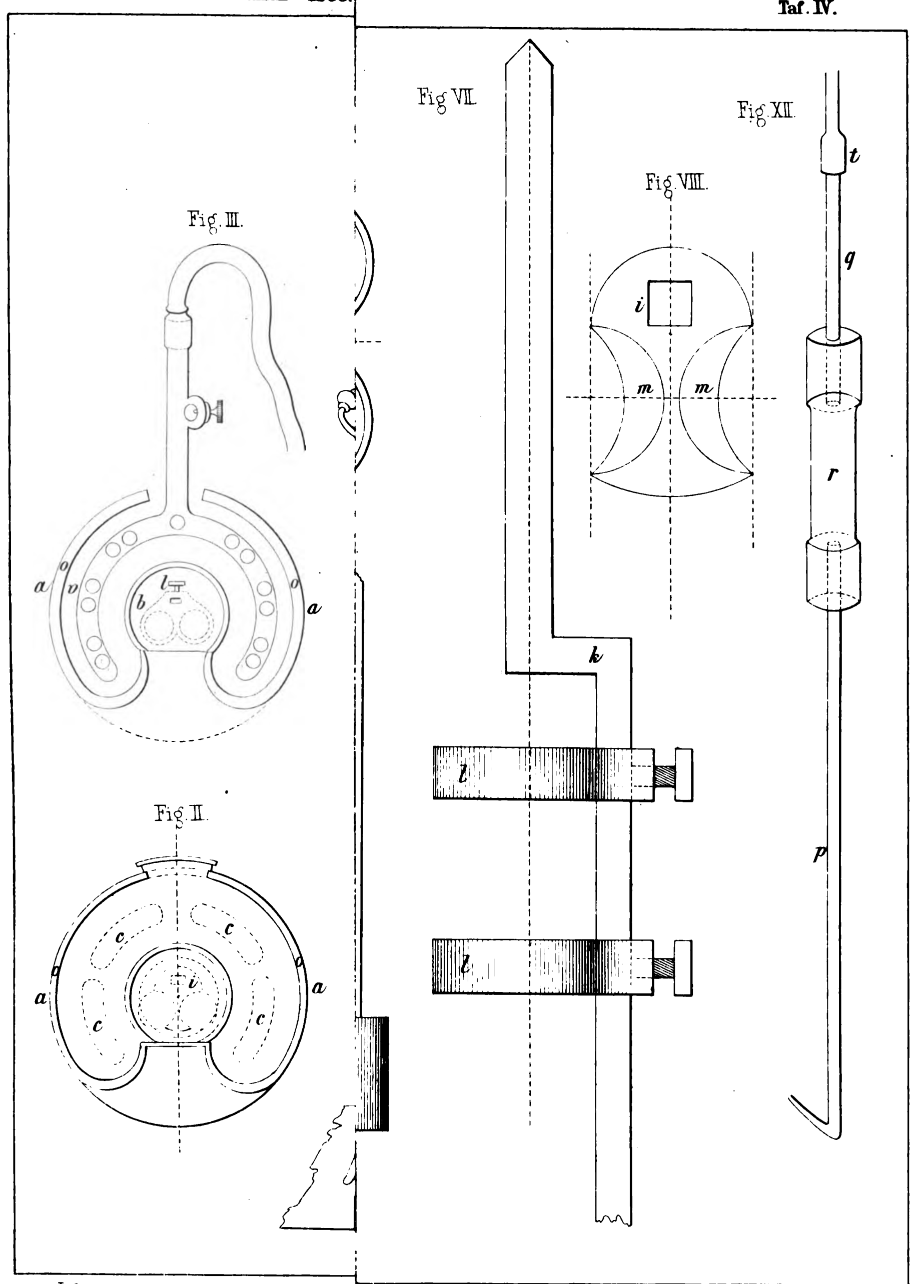
Seite 100, Zeile 20, setze Levoir statt Leroir.
„ 101, „ 18, „ Dietzenbacher statt Dietzenbächer.

Sachregister.

Autorenregister.



Lith. Anstalt v. F. Wirtz in Darmstadt.



Lith. Anstalt v. F. Wirtz in Darmstadt

C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

ZEITSCHRIFT F

Taf. V.

Fig. IV.

b.

a.

Fig. III.

d.

Lith. Anstalt v. F. W

C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

